Rev. Soc. cient. Parag. 2017;22(2):127-158

Enriquecimiento de soluciones empleando gradientes de concentración y control de los tiempos de relajación: Un modelo matemático que tiene en cuenta efectos de difusión cruzados.

Solution enrichment using concentration gradients and relaxation times control: A mathematical model that takes into account cross-diffusion effects.

Roberto Suárez-Antola
Ministerio de Industria, Energía y Minería
Montevideo, Uruguay
Omnia Sciences/ Technologies/ Services Ltd.
robertosua@gmail.com
rsuarez@omnia.com.uy

Recibido: 15/10/2017 Aceptado: 15/12/17

Resumen:
Se investiga, mediante modelos matemáticos, los procesos de transporte de masa en una solución de muchos componentes. La solución se encuentra ubicada en una cámara limitada por dos barreras semipermeables, proximal y distal. A través de esas barreras se impone un flujo constante de solvente que arrastra los solutos hacia la barrera distal y produce contra flujos difusivos. Se define una región de extracción adyacente a la barrera distal y se establecen una desigualdad, relacionada con el comportamiento temporal del número de moles de los solutos en la región de extracción, tal que si se cumple asegura que la función de enriquecimiento relativo presente una fase transitoria por exceso respecto de su valor estacionario final. Teniendo en cuenta efectos de difusión cruzados, se construyen dos modelos matemáticos de los procesos de convección-difusión: un modelo tridimensional y un modelo global unidimensional. Se linealizan las ecuaciones de transporte y se resuelven en el marco de ambos modelos. Cuando los efectos cruzados son débiles, las soluciones de las ecuaciones de transporte de masa se simplifican mediante un procedimiento de perturbaciones regulares. A partir de las soluciones de las ecuaciones de ambos modelos matemáticos se investigan las condiciones en las que cabe esperar se verifique la mencionada desigualdad, que asegura que una extracción en un instante adecuadamente seleccionado del transitorio mejora el enriquecimiento relativo respecto de su valor en estado estacionario.

Palabras clave: modelos matemáticos, procesos de transporte de masa, enriquecimiento de soluciones, teoría de perturbaciones, efectos de difusión cruzados, sistemas de ecuaciones a derivadas parciales, análisis modal.

Abstract:
Mathematical models are used to investigate mass transport processes in a solution of many components. The solution is in a chamber limited by two semipermeable barriers, proximal and distal. Through these barriers, a constant flow of solvent is imposed, which drags the solutes towards the distal barrier and produces diffusive counter flows. An extraction region adjacent to the distal barrier is defined and an inequality is established, related to the temporal behavior of the number of

moles of the solutes in the extraction region, such that if it is met, it ensures that the relative enrichment function presents a transient phase with an overshoot relative to its final stationary value. Taking into due account cross-diffusion effects, two mathematical models of convection-diffusion processes are constructed: a three-dimensional model and a one-dimensional global model. The transport equations are linearized and solved in the framework of both models. The solutions of the mass transport equations are simplified by a procedure of regular perturbations when the cross effects are weak. Based on the solutions of the equations of both mathematical models, the conditions which ensures that an extraction at an appropriately selected moment of the transient improves the relative enrichment with respect to its steady state value are investigated.

Key words: mathematical models, mass transport processes, solution enrichment, perturbation theory, cross diffusion effects, systems of partial differential equations, modal analysis.

(1) Introducción

Consideremos un tubo cilíndrico de paredes impermeables y supongamos que en su interior dos barreras semipermeables transversales al eje del tubo delimitan una cámara, que denominaremos cámara de enriquecimiento (Figura 1).

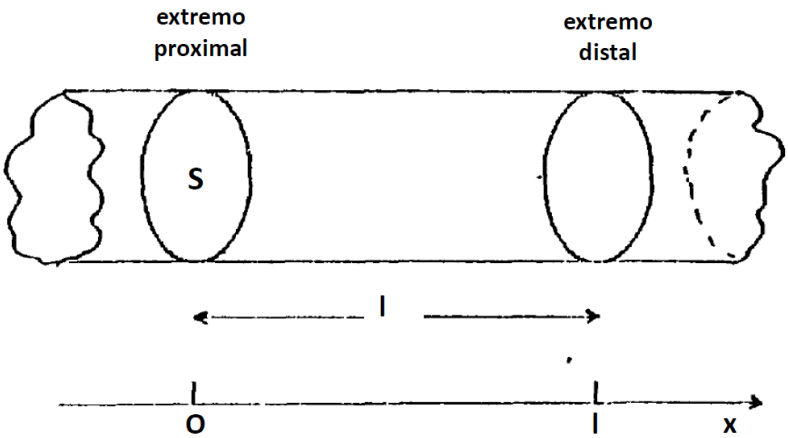

Figura 1 Esquema de una cámara de enriquecimiento por convección-difusión de longitud l y sección transversal circular de área S. En los extremos proximal (situado en $x = 0$) y distal (situado en $x = l$) respecto del flujo de solvente se ubican dos barreras semipermeables, atravesadas por un flujo constante de solvente desde el inicio del proceso.

En dicha cámara se encuentra una solución con más de un soluto disuelto en un solvente. A través del sistema se hace atravesar un flujo de volumen constante del mencionado solvente, que penetra a través de la barrera semipermeable proximal y lo abandona a tra-

vés de la barrera semipermeable distal. Asumimos que los solutos no pueden atravesar las mencionadas barreras.
Supongamos que en el instante inicial la concentración de los diferentes solutos no varía de un punto a otro de la cámara de enriquecimiento: su distribución espacial es uniforme. Entonces el arrastre producido por el flujo tiende a aumentar las concentraciones de los solutos en las adyacencias de la barrera distal a expensas de una depleción de solutos en las adyacencias de la barrera proximal.

Los gradientes de concentración de solutos que se producen en el interior de la cámara de enriquecimiento deben provocar a su vez contraflujos dispersivos que se oponen al flujo de convección, cada vez con mayor intensidad hasta que, asintóticamente, se establece un estado estacionario.
En ese estado estacionario, para cada sustancia disuelta el flujo de arrastre por convección y el contraflujo dispersivo se anulan entre sí.
En esas circunstancias cabe esperar que, en las proximidades de la barrera distal, una sustancia con menor coeficiente de dispersión se concentre relativamente más que otra con mayor coeficiente de dispersión.
Como consecuencia, en estado estacionario, una extracción de una porción de solución adyacente a la barrera distal suministraría una solución enriquecida respecto de los solutos de menor coeficiente de dispersión.
Si en condiciones adecuadas esto efectivamente ocurre así, permitiría implementar un proceso de enriquecimiento de soluciones por efecto de los gradientes diferenciales de concentración en estado estacionario.

Ahora bien, en igualdad de las demás condiciones, la velocidad con la que el campo de concentraciones de un soluto tiende a la distribución estacionaria correspondiente depende del coeficiente de dispersión de ese soluto y eventualmente de los efectos cruzados entre el soluto considerado y los demás solutos.

Supongamos que fuera posible controlar los parámetros del proceso de modo tal que un soluto que se concentrara más en las proximidades de la barrera distal se aproximara más rápido a su estado estacionario.

Entonces efectuando una extracción en la zona adyacente a la barrera distal en un instante adecuadamente elegido durante la fase transitoria del proceso se podría obtener una solución aún más enriquecida en este componente que la solución obtenida en una extracción en estado estacionario (Figura 2).

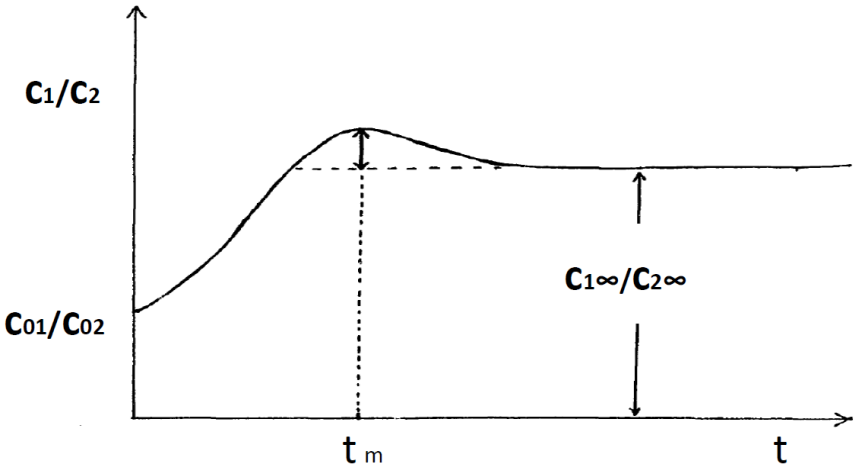

Figura 2. Cociente de concentraciones de dos solutos (soluto 1 y soluto 2) en un punto situado en el interior de la cámara de enriquecimiento, lo bastante próximo a la barrera distal. Se ha representado una fase transitoria por exceso cuyo valor máximo se alcanza en el instante de tiempo t_m a partir del inicio del proceso.

Esto constituiría una modificación no trivial del proceso original de enriquecimiento de soluciones, que podría denominarse proceso de enriquecimiento por efecto combinado de gradientes de concentración y control de los tiempos de relajación.

La posibilidad de que un soluto que se concentra más en las proximidades de una barrera semipermeable pueda aproximarse más rápido a su estado estacionario se le ocurrió al presente autor en 1987, mientras revisaba las soluciones de un modelo matemático de un proceso de transporte de masa que había hecho en la década de los setenta. Este trabajo, de índole teórica, no fue publicado. Se llevó a cabo con la intención de comprender algunos de los resultados de unos experimentos sobre electroósmosis en células vegetales efectuados en 1970 por L. M. Sánchez y el autor.

El desarrollo preliminar de la propuesta de modificar el proceso de enriquecimiento se hizo en un informe presentado por el autor a la Comisión Nacional de Energía Atómica de Uruguay [1] y en dos informes de investigación posteriores, más detallados y en coautoría con tres compañeros de trabajo en la Dirección Nacional de Tecnología Nuclear del Ministerio de Industria y Energía de Uruguay [2] [3]. En la referencia [4] (páginas 84 y 85) se pueden encontrar una breve historia del desarrollo de los trabajos preliminares mencionados y una anécdota relacionada con una repercusión inesperada, en el campo nuclear, que tuvo la idea.
Tanto en el informe original como en los informes más detallados que le siguieron, no se tuvieron en cuenta posibles efectos de difusión cruzados entre el soluto considerado y los demás solutos.

El presente trabajo posee dos objetivos principales.
Uno de ellos consiste, a partir de la introducción de una región de extracción adyacente a la barrera distal, en establecer una desigualdad, relacionada con el comportamiento temporal del número de moles de los solutos en esa región de extracción, tal que si se cumple asegura que la función de enriquecimiento relativo presente una fase transitoria por exceso respecto de su valor estacionario final.
El otro objetivo principal consiste en construir modelos matemáticos de los procesos de transporte de masa en la cámara de enriquecimiento para tener en cuenta los efectos cruzados. Esto permitirá profundizar el análisis fisicomatemático de las condiciones bajo las cuales cabe esperar que el proceso modificado conduzca a un incremento en el enriquecimiento respecto del que se obtendría trabajando en estado estacionario con la misma solución.
En las referencias [2] y [3], además de un abordaje analítico, se emplearon diversas técnicas de simulación digital para explorar las propiedades de las soluciones de los procesos de transporte de los solutos en ausencia de acoplamiento difusivo. En el presente artículo la investigación de las propiedades de las soluciones de los modelos matemáticos se abordará exclusivamente mediante herramientas analíticas, quedando el análisis numérico y las corridas de simulación digital para trabajos futuros.

(2) Condición para que el enriquecimiento relativo presente una fase transitoria por exceso

Para comenzar, es conveniente definir un parámetro de enriquecimiento adecuado para discutir el proceso en la cámara de convección-difusión.
Con el propósito de conectar la discusión que se lleva a cabo en este trabajo con la investigación del proceso de enriquecimiento tal como se llevó a cabo en los trabajos correspondientes a las referencias [2] y [3] y poder hacer referencia directa a los resultados obtenidos en los trabajos mencionados, comenzaremos considerando una solución ternaria con dos solutos cuyas concentraciones (molares) uniformes iniciales son c_{01} y c_{02}.
Representemos por $c_1(t,\vec{r})$ y $c_2(t,\vec{r})$ las concentraciones (molares) de esos mismos solutos en un instante t (medido a partir del inicio del proceso) en un punto de la cámara de vector de posición $\vec{r}$. Entonces definimos para el instante t y el punto $\vec{r}$ la función de enriquecimiento relativo α_{12} del soluto 1 respecto del soluto 2 así:

$$\alpha_{12}(t,\vec{r}) = \frac{\left(c_1(t,\vec{r}) \big/ c_{01} \right)}{\left(c_2(t,\vec{r}) \big/ c_{02} \right)} = \frac{c_{02}}{c_{01}} \cdot \frac{c_1(t,\vec{r})}{c_2(t,\vec{r})} \tag{2.1}$$

Puesto que $c_1(0,\vec{r}) = c_{01}$ y $c_2(0,\vec{r}) = c_{02}$ de la definición (2.1) resulta, en todo punto de la cámara de enriquecimiento:

$$\alpha_{12}(0,\vec{r}) = 1 \tag{2.2}$$

Siempre que $\frac{c_1(t,\vec{r})}{c_1(0,\vec{r})}$ sea mayor que $\frac{c_2(t,\vec{r})}{c_2(0,\vec{r})}$, o sea siempre que $\alpha_{12}(t,\vec{r})>1$, se puede decir que en ese punto y en ese instante la solución se encuentra enriquecida en el soluto 1 respecto del soluto 2, tomando como referencia la distribución uniforme inicial. A su vez, cuanto mayor sea $\alpha_{12}(t,\vec{r})$, tanto mayor va a ser el enriquecimiento en el soluto 1.

Cuando se alcanza un estado estacionario, la función de enriquecimiento en el punto $\vec{r}$ de la solución toma el valor correspondiente a las concentraciones estacionarias locales $c_{1\infty}(\vec{r})$ y $c_{2\infty}(\vec{r})$ de los solutos 1 y 2, respectivamente:

$$\alpha_{12,\infty}(\vec{r}) = \frac{c_{02}}{c_{01}} \cdot \frac{c_{1\infty}(\vec{r})}{c_{2\infty}(\vec{r})} \tag{2.3}$$

Para un flujo de volumen constante a través de la cámara, instalado a partir del instante inicial, $\alpha_{12}(t,\vec{r})$ comienza siempre tomando el valor 1 y se aproxima asintóticamente a $\alpha_{12,\infty}(\vec{r})$. Cuando $\alpha_{12,\infty}(\vec{r})>1$, se puede decir que en estado estacionario la solución en el punto considerado se encuentra enriquecida en el soluto 1 respecto del estado de la solución al comienzo del proceso. Si $\alpha_{12,\infty}(\vec{r})<1$ ocurre lo contrario: en estado estacionario se encuentra enriquecida en el soluto 2.

De la investigación de las propiedades de las soluciones de un modelo matemático global unidimensional[1] del proceso de convección-difusión (desarrollado en las referencias [1], [2] y [3] empleando métodos tanto analíticos como numéricos) se desprende que si el punto considerado, de abscisa x (medida sobre el eje de la cámara) se encuentra lo suficientemente próximo a la barrera distal, si el soluto 1 difunde con mayor dificultad que el soluto 2, y si se desprecian posibles efectos cruzados:

(a) $\alpha_{12,\infty}(x)>1$

(b) Si además los números de Péclet de ambos solutos son mayores que 2π, $\alpha_{12}(t,x)$ evoluciona desde su valor inicial 1 hasta su valor estacionario final $\alpha_{12,\infty}(x)$ presentando una fase transitoria por exceso respecto del valor final: para un instante intermedio $t=t_m$ la función $\alpha_{12}(t,x)$ pasa por un máximo antes de aproximarse, decreciendo monótonamente, a su valor estacionario final. Como consecuencia, para ese instante de tiempo t_m y en igualdad de las demás condiciones, el enriquecimiento es máximo.

---

[1] En un modelo global unidimensional las concentraciones de los solutos se consideran dependientes de la posición a lo largo de un eje que conecta la barrera proximal con la barrera distal. Pueden interpretarse como promedios sobre las secciones transversales a este eje.

En última instancia, para evaluar las posibilidades del proceso hay que diseñar, construir y operar una unidad piloto, en la cual se deberá extraer un cierto volumen de una solución de muchos componentes en un instante y en un lugar adecuado.

Representemos mediante R a la región espacial, fija al laboratorio y ocupada por la cámara de enriquecimiento de esa unidad piloto. Consideremos ahora una región de solución R_e fija respecto del laboratorio (contenida en R) cuyo volumen $V(R_e)$ se extrae en el instante t.

El número de moles n_k del soluto k presentes en esa región en el momento en el cual se efectúa la extracción viene dado por la integral de volumen extendida a la región R_e:

$$n_k(t;R_e) = \int_{R_e} c_k(t,\vec{r}) \cdot dV \tag{2.4}$$

El número de moles en esa misma región al inicio del proceso viene dado por:

$$n_k(0;R_e) = \int_{R_e} c_k(0,\vec{r}) \cdot dV = c_{0k} \cdot V(R_e) \tag{2.5}$$

Para una solución de n solutos en un solvente, introduzcamos ahora los cocientes de concentración para cada soluto, referidos a la concentración uniforme inicial:

$$\sigma_i(t,\vec{r}) = \frac{c_i(t,\vec{r})}{c_{0i}} \qquad (i = 1,2,\ldots,n) \tag{2.6}$$

De (4), (5) y (6) se desprende:

$$\frac{n_k(t;R_e)}{n_k(0;R_e)} = \frac{1}{V(R_e)} \cdot \int_{R_e} \sigma_k(t,\vec{r}) \cdot dV \tag{2.7}$$

Entonces es posible definir la siguiente función de enriquecimiento relativo de la solución en el soluto k respecto del soluto l en la región de extracción R_e:

$$\alpha_{kl}(t;R_e) = \frac{\left(n_k(t;R_e) \big/ n_k(0;R_e) \right)}{\left(n_l(t;R_e) \big/ n_l(0;R_e) \right)} = \frac{\int_{R_e} \sigma_k(t,\vec{r}) \cdot dV}{\int_{R_e} \sigma_l(t,\vec{r}) \cdot dV} \tag{2.8}$$

También en este caso se verifica $\alpha_{kl}(0;R_e) = 1$ mientras que:

$$\alpha_{kl,\infty}(R_e) = \lim_{t \to +\infty} \alpha_{kl}(t;R_e) = \frac{\int_{R_e} \sigma_{k\infty}(\vec{r}) \cdot dV}{\int_{R_e} \sigma_{l\infty}(\vec{r}) \cdot dV} \tag{2.9}$$

La factibilidad de producir circunstancias en las cuales cabe esperar que $\alpha_{kl}(t;R_e)$ presente una fase transitoria por exceso, constituye la base de la modificación propuesta al proceso de enriquecimiento en una cámara de convección-difusión.

Para analizar esas circunstancias, comencemos por descomponer el número de moles de un soluto presentes en cada instante en R_e de esta forma:

$$n_i(t;R_e) = n_{i,\infty}(R_e) + \delta n_i(t;R_e) \qquad (i = 1,2,...,n) \qquad (2.10)$$

Dadas las condiciones iniciales y la naturaleza del proceso de arrastre por convección, cabe esperar que $n_i(t;R_e)$ aumente progresivamente desde su valor inicial (2.5) hasta su valor estacionario final $n_{i,\infty}(R_e)$. Entonces $\delta n_i(t;R_e)$debe ser una función negativa y monótona creciente con límite 0 para $t \to +\infty$.

Si desde un instante de tiempo en adelante el cociente $\dfrac{\alpha_{kl}(t;R_e)}{\alpha_{kl,\infty}(R_e)}$ tiende a 1 desde valores mayores que 1, entonces $\alpha_{kl}(t;R_e)$ presenta una fase transitoria por exceso respecto de su valor estacionario final, alcanzando un valor máximo para algún instante $t = t_M$.

Aplicando la descomposición (10) a los solutos k y l resulta que $\dfrac{\alpha_{kl}(t;R_e)}{\alpha_{kl,\infty}(R_e)} > 1$ siempre que $\dfrac{\delta n_k(t;R_e)}{n_{k,\infty}(R_e)} > \dfrac{\delta n_l(t;R_e)}{n_{l,\infty}(R_e)}$. Pero como $\delta n_k(t;R_e)$ y $\delta n_l(t;R_e)$son funciones siempre negativas, la última desigualdad equivale a la siguiente:

$$\frac{|\delta n_k(t;R_e)|}{n_{k,\infty}(R_e)} < \frac{|\delta n_l(t;R_e)|}{n_{l,\infty}(R_e)} \qquad (2.11)$$

Si desde un instante de tiempo en adelante se verifica (2.11), el coeficiente de enriquecimiento $\alpha_{kl}(t;R_e)$ presentará una fase transitoria por exceso.

Para poder aplicar esta condición en el marco de una investigación teórica, es necesario calcular (2.10) a partir de un modelo matemático del proceso en la cámara de enriquecimiento.

(3) Construcción de modelos matemáticos del proceso de enriquecimiento que tienen en cuenta los efectos de difusión cruzados

(3.1) Modelo espacial tridimensional

Consideremos una solución con $n+1$componentes, n solutos y el solvente. Las concentraciones molares de los solutos, en un instante t (medido a partir del inicio del proceso) en un punto de la cámara de vector de posición $\vec{r}$, vienen representadas por $c_i(t,\vec{r})$ para

$i = 1,2,...,n$. Para cada soluto, la conservación de la masa, en ausencia de reacciones químicas, viene dada por [5] [6]

$$\frac{\partial}{\partial t} c_i = -\nabla \bullet \vec{J}_i \qquad i = 1,2,...,n \qquad (3.1)$$

En esta ecuación $\vec{J}_i(t,\vec{r})$ representa el campo vectorial de densidad de flujo del soluto respecto del laboratorio, debida a la combinación de arrastre por convección y difusión y $\nabla \bullet$ es el operador divergencia [5] [6].

Para describir la difusión en una solución de muchos componentes se pueden utilizar tres sistemas de referencia, según como se obtenga la velocidad de convección: promediando sobre los moles, promediando sobre la masa o promediando sobre el volumen [7] [8]. Los valores que se asignan a los coeficientes de difusión dependen del sistema de referencia adoptado. Se dispone de ecuaciones que permiten el cálculo de los coeficientes de difusión respecto de un sistema de referencia en función de los coeficientes de difusión respecto a otro sistema [7] [9].
En general las mediciones de los coeficientes de difusión se llevan a cabo referidas a un sistema fijo al volumen [10] [11]. Por esta razón y porque la matriz de coeficientes de difusión (que se introduce y discute más adelante) cuando se la refiere al volumen es más fácil de analizar, en el presente trabajo se emplea el sistema fijo al volumen para describir los flujos de difusión.
La velocidad con la que se produce el arrastre por convección de la solución referida al volumen se representa por $\vec{v}(t,\vec{r})$ mientras que la densidad de flujo difusivo del soluto respecto del movimiento por convección viene dada por $\vec{J}^V_{d,i}(t,\vec{r})$.
La densidad de flujo respecto del laboratorio debido a la combinación de arrastre por convección y difusión del soluto resulta entonces:

$$\vec{J}_i(t,\vec{r}) = c_i(t,\vec{r}) \cdot \vec{v}(t,\vec{r}) + \vec{J}^V_{d,i}(t,\vec{r}) \qquad (3.2)$$

Asumiendo que la cámara de enriquecimiento se comporta como un sistema isotérmico e isobárico en el cual la difusión se debe a los gradientes de concentración, las densidades de flujo de los solutos se pueden relacionar con sus concentraciones mediante una generalización de la primera ley de Fick, aplicable tanto a soluciones líquidas como a mezclas gaseosas [10] [11] [12] [13] [14] [15]:

$$\vec{J}^V_{d,i}(t,\vec{r}) = -\sum_{j=1}^{n} D^V_{ij}\left(c_1(t,\vec{r}),...,c_n(t,\vec{r})\right) \cdot \nabla c_i(t,\vec{r}) \qquad (3.3)$$

Los coeficientes D^V_{ii} se suelen denominar coeficientes de difusión principales, mientras que los coeficientes D^V_{ij} con $i \neq j$ se denominan coeficientes de difusión cruzados.
En las paredes de la cámara, incluyendo las barreras semipermeables proximal y distal, los flujos de los solutos deben ser nulos, debido a que esas paredes (se supone) son impermeables para los solutos:

$$\vec{J}_i(t,\vec{r}) \bullet \vec{n} = 0 \qquad (i = 1,2,...,n) \qquad (3.4)$$

En esta condición en la frontera $\vec{n}$ es un vector unitario (versor) perpendicular al plano tangente al punto de la frontera considerado[2]. Las concentraciones iniciales son constantes en todo el interior de la cámara:

$$c_i(0,\vec{r}) = c_{0i} \qquad (i = 1,2,...,n) \tag{3.5}$$

Con el fin de poder efectuar un abordaje analítico, en lo que sigue utilizaremos los valores de los coeficientes de difusión para las concentraciones iniciales de los solutos:

$$D_{ij}^V\left(c_1(t,\vec{r}),...,c_n(t,\vec{r})\right) = D_{ij}^V\left(c_{01},...,c_{0n}\right) \qquad (i = 1,2,...,n) \tag{3.6}$$

De esta forma los elementos de la matriz de coeficientes de difusión $\tilde{D} = \left[D_{ij}^V\right]_{n\times n}$ son constantes. Esta simplificación ha sido utilizada previamente con buenos resultados [10] [11].

Asumimos que el fluido es incompresible: $$\nabla \bullet \vec{v}(t,\vec{r}) = 0 \tag{3.7}$$

El solvente no puede atravesar la pared lateral de la cámara, debido a lo cual, si $\vec{n}$ es un versor normal a la cara interna de la pared en el punto considerado, la componente normal de la velocidad en ese punto debe anularse: $$\vec{v}(t,\vec{r}) \bullet \vec{n} = 0 \tag{3.8}$$

Si la solución moja la pared, la velocidad misma debe anularse allí.

Para hallar el campo de velocidades $\vec{v}(t,\vec{r})$ se debe establecer una conexión con las ecuaciones de la mecánica de fluidos. Para establece esa conexión conviene describir la difusión mediante un sistema de referencia fijo al centro de masas en lugar de un sistema de referencia fijo al volumen como el utilizado en este trabajo. Pero si se va a resolver el problema por simulación digital, empleando un código de cálculo, se puede efectuar una transformación de sistema de referencia como se mencionó previamente.

A partir de las relaciones (3.1), (3.2), (3.3), (3.6) y (3.7) se obtienen las ecuaciones que describen la evolución de las concentraciones de soluto en la cámara de enriquecimiento:

$$\frac{\partial}{\partial t} c_i(t,\vec{r}) + \vec{v}(t,\vec{r}) \bullet \nabla c_i(t,\vec{r}) = \sum_{j=1}^{n} D_{ij}^V \cdot \nabla^2 c_j(t,\vec{r}) \tag{3.9}$$

Si se supone que $\vec{v}(t,\vec{r})$ viene dado de antemano, las ecuaciones de evolución (3.9) junto con las condiciones en la frontera (3.4) y las condiciones iniciales (3.5), dan origen a un modelo matemático en tres dimensiones espaciales, que se puede utilizar para describir los procesos de transporte de solutos en una cámara de enriquecimiento, teniendo en cuenta los efectos de difusión cruzados.

En principio este modelo puede aplicarse a cámaras de enriquecimiento arbitrarias (no necesariamente cilindros) y a flujos de solución tanto laminares como turbulentos.

En lo que sigue el campo de velocidades de transporte de volumen se asume es estacionario, correspondiendo a un flujo laminar: $$\vec{v}(t,\vec{r}) = \vec{v}(\vec{r}) \tag{3.10}$$

---

[2] En las referencias [16] y [17] se discute y justifica este tipo de condiciones de borde para modelos matemáticos de procesos de transporte de masa.

En ese caso: $$\frac{\partial}{\partial t}c_i(t,\vec{r})+\vec{v}(\vec{r})\bullet\nabla c_i(t,\vec{r})=\sum_{j=1}^{n}D_{ij}^{V}\cdot\nabla^2 c_j(t,\vec{r}) \qquad (3.11)$$

No obstante, parece que aun en el caso de una cámara de enriquecimiento con forma de cilindro y asumiendo la máxima simetría posible para este caso, el análisis de la fase transitoria de la función de enriquecimiento $\alpha_{kl}(t;R_e)$ a partir de las soluciones analíticas para las ecuaciones (3.11) solo puede llevarse a cabo en forma parcial. Para obtener información más detallada de lo que acontece es necesario-efectuar un abordaje mediante técnicas de simulación digital.

Para poder llevar más lejos el abordaje analítico, como se pretende en el presente artículo, es necesario simplificar el modelo matemático del proceso de enriquecimiento.
Una simplificación posible consiste en promediar[3] los campos (de velocidad $\vec{v}(\vec{r})$ y de concentraciones de soluto $c_i(t,\vec{r})$) sobre las secciones transversales al eje de la cámara de enriquecimiento, que de ahora en adelante se supone tiene la forma de un cilindro. Con la operación de promediado aplicada al modelo tridimensional se puede obtener un modelo global unidimensional mucho más simple para analizar, pero que permite tener en cuenta los efectos de difusión cruzados.

(3.2) Modelo global unidimensional a partir del modelo tridimensional

Para una cámara de enriquecimiento con forma de cilindro de radio a y longitud l, en condiciones de flujo laminar, la magnitud del campo de velocidades puede representarse mediante la fórmula bien conocida [6]: $$v(r)=2\cdot\bar{v}\cdot\left(1-\frac{r^2}{a^2}\right) \qquad (3.12)$$

En (3.12) la distancia del punto considerado al eje del cilindro se representa por r mientras que $\bar{v}$ representa la velocidad promedio del flujo de volumen a través de una sección transversal al eje de la cámara. El campo de velocidades locales es independiente de la posición x (comprendida entre $x=0$ y $x=l$) de la sección transversal respecto del eje del cilindro.
Si $\vec{e}_x$ es un versor a lo largo del eje y $\vec{e}_r$ es el versor radial correspondiente al punto considerado, las densidades de flujo de soluto se reducen a:

$$\vec{J}_i(t,r,x)=\left\{c_i(t,r,x)\cdot v(r)-\sum_{j=1}^{n}D_{ij}^{V}\cdot\frac{\partial}{\partial x}c_j(t,r,x)\right\}\cdot\vec{e}_x+\left\{-\sum_{j=1}^{n}D_{ij}^{V}\cdot\frac{\partial}{\partial r}c_j(t,r,x)\right\}\cdot\vec{e}_r \qquad (3.13)$$

Combinando la conservación de la masa (3.1) y con las fórmulas para las densidades de flujo (3.13), se deduce las ecuaciones para la evolución de las concentraciones:

---

[3] En la referencia [5] se puede hallar un desarrollo exhaustivo de los métodos de promediado aplicados al estudio de los procesos de transporte de masa.

$$\frac{\partial}{\partial t}c_i(t,r,x)+v(r)\cdot\frac{\partial}{\partial x}c_i(t,r,x)=\sum_{j=1}^{n}D_{ij}^{V}\cdot\left(\frac{1}{r}\cdot\frac{\partial}{\partial r}\left(r\cdot\frac{\partial}{\partial r}c_j(t,r,x)\right)+\frac{\partial^2}{\partial x^2}c_j(t,r,x)\right) \quad (3.14)$$

La condición en la frontera (3.4) se reduce a $\vec{J}_i(t,a,x)\bullet\vec{e}_r=0$ sobre la cara curva de la cámara.

Teniendo en cuenta (3.13), esto equivale a: $$\sum_{j=1}^{n}D_{ij}^{V}\cdot\frac{\partial}{\partial r}c_i(t,a,x)=0 \quad (3.15)$$

Como se puede suponer que la matriz de coeficientes de difusión es invertible [], de (3.15) resulta para todo $t\geq 0$ y todo x: $$\frac{\partial}{\partial r}c_i(t,a,x)=0 \quad (i=1,2,...,n) \quad (3.16)$$

Dado un campo $X(t,r,x)$ (que puede representar concentraciones, velocidad, densidad de flujo) construimos su promedio sobre una sección transversal al eje de la cámara:

$$\overline{X}(t,x)=\frac{1}{\pi\cdot a^2}\cdot\int_0^a X(t,r,x)\cdot 2\pi\cdot r\cdot dr \quad (3.17)$$

Denominemos $\overline{c}_i(t,x)$, $\overline{J}_i(t,x)$ y $\overline{v}$ a las concentraciones promedio, densidades de flujo promedio y velocidad de flujo de volumen promedio.

Promediando los flujos a partir de las ecuaciones (3.13), admitiendo que por simetría se anula el promedio de la componente radial de la densidad de flujo y aplicando la teoría de Taylor y Aris de la dispersión por difusión molecular en un flujo laminar de solución [16][18][19] se obtiene para el promedio $\overline{J}_i(t,x)$ de la componente longitudinal del flujo: $$\overline{J}_i(t,x)=\overline{c}_i(t,x)\cdot\overline{v}-D_{e,ii}^{V}\cdot\frac{\partial}{\partial x}\overline{c}_i(t,x)-\sum_{j\neq i,\,j=1}^{n}D_{ij}^{V}\cdot\frac{\partial}{\partial x}\overline{c}_j(t,x) \quad (i=1,2,...,n)$$

(3.18)

El coeficiente principal efectivo de difusión $D_{e,ii}^{V}$, generalmente denominado coeficiente de dispersión, se expresa en términos de parámetros en principio conocidos previamente:

$$D_{e,ii}^{V}=D_{ii}^{V}+\frac{a^2\cdot\overline{v}^2}{D_{ii}^{V}} \quad (i=1,2,...,n) \quad (3.19)$$

Promediando la ecuación de conservación de la masa (2.1) se obtiene:

$$\frac{\partial}{\partial t}\overline{c}_i=-\frac{\partial}{\partial x}\overline{J}_i \quad (i=1,2,...,n) \quad (3.20)$$

A partir de (3.18) y (3.20) se deduce finalmente la ecuación que describe la evolución de los campos de concentraciones promediadas de los solutos:

$$\frac{\partial}{\partial t}\overline{c}_i(t,x)+\overline{v}\cdot\frac{\partial}{\partial x}\overline{c}_i(t,x)=D_{e,ii}^{V}\cdot\frac{\partial^2}{\partial x^2}\overline{c}_i(t,x)+\sum_{j\neq i,\,j=1}^{n}D_{ij}^{V}\cdot\frac{\partial^2}{\partial x^2}\overline{c}_j(t,x) \quad (i=1,2,...,n) \quad (3.21)$$

Las condiciones en la frontera se reducen ahora a restricciones impuestas sobre las barreras proximal y distal, para todo $t\geq 0$: $$\overline{J}_i(t,0)=\overline{J}_i(t,l)=0 \quad (i=1,2,...,n) \quad (3.22)$$

Las condiciones iniciales (3.5) se aplican a las concentraciones promediadas:

$$\bar{c}_i(0,x) = c_{0i} \qquad (i = 1,2,...,n) \tag{3.23}$$

Si se supone que $\bar{v}$ viene dada de antemano, las ecuaciones de evolución (3.21) junto con las condiciones en la frontera (3.22) y las condiciones iniciales (3.23) constituyen un modelo matemático simplificado a una dimensión espacial (modelo global unidimensional) que se puede utilizar para describir en forma resumida los procesos de transporte de solutos en la cámara de enriquecimiento, teniendo en cuenta los efectos de difusión cruzados.

Si se asume que los efectos de difusión cruzada son despreciables, cosa que puede acontecer en una solución muy diluida, el flujo promediado sobre una sección transversal al eje de la cámara se reduce a:

$$\bar{J}_i(t,x) = \bar{c}_i(t,x) \cdot \bar{v} - D^V_{e,ii} \cdot \frac{\partial}{\partial x} \bar{c}_i(t,x) \qquad (i = 1,2,...,n) \tag{3.24}$$

La ecuación de evolución de la concentración promediada sobre la misma sección se reduce a:

$$\frac{\partial}{\partial t} \bar{c}_i(t,x) + \bar{v} \cdot \frac{\partial}{\partial x} \bar{c}_i(t,x) = D^V_{e,ii} \cdot \frac{\partial^2}{\partial x^2} \bar{c}_i(t,x) \qquad (i = 1,2,...,n) \tag{3.25}$$

Las ecuaciones desacopladas (3.24) y (3.25) constituyen la base del modelo matemático estudiado en las referencias [1], [2] y [3].
En esos trabajos las ecuaciones (3.24) y (3.25) se introdujeron postulándolas ab initio, sin deducirlas a partir de un modelo tridimensional del transporte. Por este motivo el coeficiente principal efectivo de difusión $D^V_{e,ii}$ (coeficiente de dispersión) se introdujo directamente como un parámetro fenomenológico sin relacionarlo con el coeficiente de difusión molecular, ni con el radio de la cámara, ni con la velocidad promedio de la solución.

(4) La matriz de coeficientes de difusión. Problema de valores y vectores propios, modos normales de difusión binaria y soluciones de los modelos matemáticos del proceso de enriquecimiento.

Para una solución de $n+1$ componentes la matriz de coeficientes de difusión se puede representar así:

$$\tilde{D} = \left[D_{ij}\right]_{n \times n} \tag{4.1}$$

Esta matriz en general no es simétrica.
Mientras que se dispone de mucha información experimental sobre los coeficientes de difusión en soluciones binarias, la medición de coeficientes de difusión en soluciones de más de dos componentes se ha limitado a soluciones ternarias y cuaternarias, y aún en estos casos la información originada en experimentos es escasa [11].
Por otra parte, el desarrollo de la teoría no ha sido todo lo detallado que cabría esperar, teniendo en cuenta la importancia de los efectos de difusión cruzados en procesos industriales y en procesos ambientales [20].

Consideremos el problema de valores y vectores propios para la matriz de coeficientes de difusión:

$$\tilde{D} \cdot \vec{u}_\mu = D_\mu \cdot \vec{u}_\mu \tag{4.2}$$

Cuando se utiliza un marco de referencia fijo al volumen y se asume que tanto la matriz $\tilde{L} = \left[L_{ij}\right]_{n\times n}$ de coeficientes fenomenológicos de Onsager [7] [21] como la matriz $\tilde{H} = \left[\frac{\partial}{\partial n_j}\mu_i\right]_{n\times n}$ de las derivadas parciales de los potenciales químicos respecto de los números de moles [13] [14] son ambas definidas positivas[4], los valores propios D_μ resultan reales y positivos [15].

En lo que sigue supondremos que esos valores propios son distintos dos a dos, de modo que el conjunto de vectores propios columna $\{\vec{u}_1, \vec{u}_2, ..., \vec{u}_n\}$ es linealmente independiente []. Además, los vectores propios se toman normalizados: si $\vec{u}_\mu^T$ es el vector (fila) traspuesto $\vec{u}_\mu^T \cdot \vec{u}_\mu = 1$.

Introduzcamos ahora un vector columna para cada uno de los solutos:

$$\vec{e}_i = col(0,...,0,1,0,...,0) = col(\delta_{ij})_{j=1,2,...,n} \qquad (i = 1,2,...,n)$$

El símbolo δ_{ij} representa la delta de Kronecker ($\delta_{ii} = 1$, $\delta_{ij} = 0$ si $i \neq j$).

La proyección de cada uno de los vectores propios sobre cada uno de los vectores correspondientes a los n solutos origina una matriz invertible $\tilde{U}$ de $n \times n$:

$$\tilde{U} = \left[\vec{e}_i^T \cdot \vec{u}_\mu\right]_{n\times n} = \left[u_{\mu,i}\right]_{n\times n} \tag{4.3}$$

Consideremos ahora la posibilidad de construir una solución tentativa (ansatz) para los campos de concentraciones de los modelos tridimensional y global unidimensional a partir de ciertos campos auxiliares asociados a los valores propios y a los vectores propios de la matriz de coeficientes de difusión.

Hay varios antecedentes del empleo de este enfoque en investigaciones de procesos de difusión molecular en soluciones de muchos componentes, en estado sólido y en líquidos [10] [11] [12] [14], pero al parecer este procedimiento no se ha desarrollado para el tipo de procesos de convección-difusión como los que cabe esperar ocurran en la cámara de

---

[4] La matriz simétrica de coeficientes fenomenológicos $\tilde{L}$ (que relacionan los flujos termodinámicos con las fuerzas termodinámicas) es siempre definida positiva [7]. No obstante, parece que para ciertos estados termodinámicamente estables de algunas soluciones muy concentradas la matriz simétrica $\tilde{H}$ puede no ser definida positiva. Entonces algunos de los coeficientes de difusión principales D_{ii} pueden ser negativos [11]. Estos casos serán excluidos en este trabajo. Cuando se emplea un sistema de referencia fijo al volumen, $\tilde{D} = \tilde{L} \cdot \tilde{S}$ siendo $\tilde{S} = \tilde{P}^T \cdot \tilde{H} \cdot \tilde{P}$ con $\tilde{P}$ invertible. Si $\tilde{H}$ es definida positiva, los valores propios de $\tilde{D}$ son reales y positivos [14].

enriquecimiento. El análisis mediante campos auxiliares para la cámara de enriquecimiento se desarrolla en esta parte (4). Se construyen soluciones analíticas para los dos modelos presentados en la parte (3): la solución del modelo tridimensional se construye en la sección 4.1 y la solución del modelo unidimensional se construye en la sección 4.2.

(4.1) Solución para el modelo tridimensional y condición para que el coeficiente de enriquecimiento relativo presenta una fase transitoria por exceso respecto de su valor estacionario final.

Consideremos entonces una posible solución tentativa (ansatz) para los campos de concentraciones del modelo tridimensional a partir de ciertos campos auxiliares $\phi_\mu(t,\vec{r})$ asociados a los valores propios D_μ y a los vectores propios $\vec{u}_\mu$ de la matriz de coeficientes de difusión:

$$c_i(t,\vec{r}) = \vec{e}_i^{\,T} \cdot \left(\sum_{\mu=1}^{n} \phi_\mu(t,\vec{r}) \cdot \vec{u}_\mu \right) = \sum_{\mu=1}^{n} \phi_\mu(t,\vec{r}) \cdot u_{\mu,i} \qquad (i = 1,2,...,n) \tag{4.4}$$

Sustituyendo el ansatz (4.4) en las ecuaciones (3.11) se obtienen las siguientes n ecuaciones desacopladas para los campos auxiliares $\phi_\mu(t,\vec{r})$:

$$\frac{\partial}{\partial t}\phi_\mu(t,\vec{r}) + \vec{v}(\vec{r}) \bullet \nabla \phi_\mu(t,\vec{r}) = D_\mu \cdot \nabla^2 \phi_\mu(t,\vec{r}) \qquad (\mu = 1,2,...,n) \tag{4.5}$$

Cada campo $\phi_\mu(t,\vec{r})$ se comporta como lo haría la concentración de un soluto en una solución binaria, con un coeficiente de difusión D_μ y sometido a un proceso de convección caracterizado por el campo de velocidades $\vec{v}(\vec{r})$. Tomados colectivamente, estos campos auxiliares se pueden denominar modos normales de difusión.

De la forma (4.4) asumida para los campos de concentraciones de solutos se desprende que todos esos campos se expresan como combinaciones lineales de los mismos campos auxiliares. La diferencia entre un soluto k y otro soluto l aparece en la diferencia que pueda existir entre las proyecciones $\vec{e}_k^{\,T} \cdot \vec{u}_\mu = u_{\mu,k}$ y las proyecciones $\vec{e}_l^{\,T} \cdot \vec{u}_\mu = u_{\mu,l}$

Teniendo en cuenta las ecuaciones (3.2) y (3.3), la densidad de flujo del componente i se puede expresar como combinación lineal de campos vectoriales de densidades normales de flujo $\vec{Y}_\mu(t,\vec{r})$:

$$\vec{J}_i(t,\vec{r}) = \sum_{\mu=1}^{n} \vec{Y}_\mu(t,\vec{r}) \cdot u_{\mu,i} = 0 \qquad (i = 1,2,...,n) \tag{4.6}$$

En (4.6), por definición:

$$\vec{Y}_\mu(t,\vec{r}) = \phi_\mu(t,\vec{r}) \cdot \vec{v}(\vec{r}) - D_\mu \cdot \nabla \phi_\mu(t,\vec{r}) \quad (\mu = 1,2,...,n) \tag{4.7}$$

Las restricciones sobre las densidades de flujo (ecuaciones (3.4)) que se imponen en la frontera ∂R de la región R equivalen a las siguientes condiciones impuestas sobre las densidades normales de flujo, para todo punto $\vec{r}$ perteneciente a ∂R:

$$Y_\mu(t,\vec{r})\bullet\vec{n}=0 \quad (\mu=1,2,...,n) \tag{4.8}$$

Teniendo en cuenta (4.7), si $v_n(\vec{r})=\vec{v}(\vec{r})\bullet\vec{n}$ y $\frac{\partial}{\partial n}\phi_\mu(t,\vec{r})=\nabla\phi_\mu(t,\vec{r})\bullet\vec{n}$ resulta que (4.8) se puede poner así

$$\phi_\mu(t,\vec{r})\cdot v_n(\vec{r})=D_\mu\cdot\frac{\partial}{\partial n}\phi_\mu(t,\vec{r}) \quad (\text{en } \partial R) \tag{4.9}$$

La solución de la ecuación (4.5) se puede expresar como suma de una solución estacionaria $\phi_{\mu,\infty}(\vec{r})$ y un transitorio $\delta\phi_\mu(t,\vec{r})$ que tiende a cero para $t\to+\infty$.

La solución estacionaria verifica la ecuación:

$$\vec{v}(\vec{r})\bullet\nabla\phi_{\mu,\infty}(\vec{r})=D_\mu\cdot\nabla^2\phi_{\mu,\infty}(\vec{r}) \tag{4.10}$$

El transitorio verifica la ecuación:

$$\frac{\partial}{\partial t}\delta\phi_\mu(t,\vec{r})+\vec{v}(\vec{r})\bullet\nabla\delta\phi_\mu(t,\vec{r})=D_\mu\cdot\nabla^2\delta\phi_\mu(t,\vec{r}) \tag{4.11}$$

Separando variables en esta última ecuación, buscando soluciones de la forma $\mathrm{T}_\mu(t)\cdot\psi_\mu(\vec{r})$ se obtienen estas dos nuevas ecuaciones:

$$\frac{d}{dt}\mathrm{T}_\mu(t)=-\omega_\mu^2\cdot\mathrm{T}_\mu(t) \tag{4.11}$$

$$-\omega_\mu^2\cdot\psi_\mu(\vec{r})+\vec{v}(\vec{r})\bullet\nabla\psi_\mu(\vec{r})=D_\mu\cdot\nabla^2\psi_\mu(\vec{r}) \quad (\text{en } R) \tag{4.12}$$

A las soluciones de (4.4) se les imponen la restricción $v_n(\vec{r})\cdot\psi_\mu(\vec{r})=D_\mu\cdot\frac{\partial}{\partial n}\psi_\mu(\vec{r})$ sobre la frontera ∂R. Se obtiene así un problema de Sturm-Liouville que solo posee solución para un conjunto numerable de valores de ω_μ^2 que se pueden ordenar como una sucesión creciente $\omega_{\mu,1}^2<\omega_{\mu,2}^2<...<\omega_{\mu,p}^2<...$ con límite infinito [22] [23].

Poniendo $\omega_{\mu,p}^2=\frac{1}{T_{\mu,p}}$ resulta finalmente la siguiente solución como suma de una serie de funciones:

$$\phi_\mu(t,\vec{r})=\phi_{\mu,\infty}(\vec{r})+\delta\phi_\mu(t,\vec{r})=\phi_{\mu,\infty}(\vec{r})+\sum_{p=1}^{\infty}e^{-\frac{t}{T_{\mu,p}}}\cdot\psi_{\mu,p}(\vec{r}) \tag{4.13}$$

Teniendo en cuenta (4.4), los campos de concentraciones de los solutos vienen dados por:

$$c_i(t,\vec{r}) = \sum_{\mu=1}^{n} \left\{ \phi_{\mu,\infty}(\vec{r}) + \sum_{p=1}^{\infty} e^{-\frac{t}{T_{\mu,p}}} \cdot \psi_{\mu,p}(\vec{r}) \right\} \cdot u_{\mu,i} \qquad (i = 1,2,...,n) \qquad (4.14)$$

En esta expresión el conjunto de tiempos de relajación $T_{\mu,p}$ para cada modo normal forma una sucesión monótona decreciente cuyo límite es 0:

$$T_{\mu,1} > T_{\mu,2} > ... > T_{\mu,p} > ... \qquad (\mu = 1,2,...,n) \qquad (4.15)$$

Asintóticamente: $\lim_{t \to +\infty} c_i(t,\vec{r}) = c_{i,\infty}(\vec{r}) = \sum_{\mu=1}^{n} \phi_{\mu,\infty}(\vec{r}) \cdot u_{\mu,i} \qquad (i = 1,2,...,n) \qquad (4.16)$

Pero como la cantidad de cada soluto en la cámara de enriquecimiento permanece invariante durante el proceso, se verifican las igualdades:

$$\int_R c_i(t,\vec{r}) \cdot dV = V(R) \cdot c_{oi} \qquad (i = 1,2,...,n) \qquad (4.17)$$

En particular: $\lim_{t \to +\infty} \int_R c_i(t,\vec{r}) \cdot dV = \int_R c_{i,\infty}(\vec{r}) \cdot dV \qquad (i = 1,2,...,n)$

Entonces, de estas últimas ecuaciones y de las ecuaciones (4.16) se desprende que las integrales de volumen de los valores asintóticos de los campos auxiliares $\int_R \phi_{\mu,\infty}(\vec{r}) \cdot dV$ verifican el sistema de las ecuaciones:

$$\sum_{\mu=1}^{n} \left(\int_R \phi_{\mu,\infty}(\vec{r}) \cdot dV \right) \cdot u_{\mu,i} = V(R) \cdot c_{oi} \qquad (i = 1,2,...,n) \qquad (4.18)$$

Como la matriz de coeficientes $u_{\mu,i}$ es invertible, de (4.17) se obtienen las integrales $\int_R \phi_{\mu,\infty}(\vec{r}) \cdot dV \ (\mu = 1,2,...,n)$ en función de los valores iniciales de las concentraciones de los solutos en la cámara de enriquecimiento.

A su vez, de (4.17) y (4.14), teniendo en cuenta (4.18), se deducen las siguientes restricciones sobre las funciones $\psi_{\mu,p}(\vec{r})$:

$$\int_R \psi_{\mu,p}(\vec{r}) \cdot dV = 0 \qquad (\mu = 1,2,...,n) \qquad (p = 1,2,...) \qquad (4.19)$$

En las fórmulas (4.14) el tiempo de relajación dominante $T_{\mu,1}$ para cada modo normal determina el comportamiento asintótico de las concentraciones. Entonces, teniendo en cuenta (4.16), se tiene la siguiente aproximación asintótica para las concentraciones:

$$c_i(t,\vec{r}) \approx c_{i,\infty}(\vec{r}) + \sum_{\mu=1}^{n} \left\{ e^{-\frac{t}{T_{\mu,1}}} \cdot \psi_{\mu,1}(\vec{r}) \right\} \cdot u_{\mu,i} \qquad (i = 1,2,...,n) \qquad (4.20)$$

A partir de las ecuaciones (4.20) y (2.10) se pueden estimar las evoluciones temporales de los números de moles de los solutos en la región de extracción:

$$n_i(t;R_e) = n_{i,\infty}(R_e) + \delta n_i(t;R_e) \qquad (i = 1,2,...,n)$$

Los números de moles en estado estacionario se pueden calcular integrando los campos estacionarios sobre la región de extracción: $n_{i,\infty}(R_e) = \int_{R_e} c_{i,\infty}(\vec{r}) \cdot dV$ (4.21)

El comportamiento asintótico de los transitorios se puede estimar mediante las fórmulas:

$$\delta n_i(t;R_e) \approx \sum_{\mu=1}^{n} \left\{ e^{-\frac{t}{T_{\mu,1}}} \cdot \int_{R_e} \psi_{\mu,1}(\vec{r}) \cdot dV \right\} \cdot u_{\mu,i} \qquad (i = 1,2,...,n) \qquad (4.22)$$

A partir de las fórmulas (4.21) y (4.22) se puede reescribir así la desigualdad (2.11):

$$\frac{\left| \sum_{\mu=1}^{n} \left\{ e^{-\frac{t}{T_{\mu,1}}} \cdot \int_{R_e} \psi_{\mu,1}(\vec{r}) \cdot dV \right\} \cdot u_{\mu,k} \right|}{n_{k,\infty}(R_e)} < \frac{\left| \sum_{\mu=1}^{n} \left\{ e^{-\frac{t}{T_{\mu,1}}} \cdot \int_{R_e} \psi_{\mu,1}(\vec{r}) \cdot dV \right\} \cdot u_{\mu,l} \right|}{n_{l,\infty}(R_e)} \qquad (4.23)$$

Si desde un instante de tiempo en adelante se verifica la desigualdad (4.23), el coeficiente de enriquecimiento relativo $\alpha_{kl}(t;R_e)$ presenta una fase transitoria por exceso respecto de su valor estacionario $\alpha_{kl,\infty}(R_e) = \frac{n_{k,\infty}(R_e)}{n_{l,\infty}(R_e)}$, como se mostró al final de la sección (2): aún en presencia de efectos de difusión cruzados el enriquecimiento relativo pasaría por un máximo durante el transitorio entre el estado inicial y el estado estacionario final.

(4.2) Solución para el modelo global unidimensional

Consideremos nuevamente la posibilidad de construir una solución tentativa (ansatz) para los campos de concentraciones, ahora para el modelo global unidimensional, a partir de campos auxiliares $\varphi_\mu(t,x)$ asociados a los valores propios D_μ y a los vectores propios $\vec{u}_\mu$ de la matriz de coeficientes de difusión:

$$\bar{c}_i(t,x) = \vec{e}_i^{\,T} \cdot \left(\sum_{\mu=1}^{n} \varphi_\mu(t,x) \cdot \vec{u}_\mu \right) = \sum_{\mu=1}^{n} \varphi_\mu(t,x) \cdot u_{\mu,i} \qquad (i = 1,2,...,n) \qquad (4.24)$$

Sustituyendo el ansatz (4.21) en las ecuaciones (3.18) se obtienen las siguientes n ecuaciones desacopladas para los campos auxiliares $\varphi_\mu(t,x)$:

$$\frac{\partial}{\partial t}\varphi_\mu(t,x)+\bar{v}\cdot\frac{\partial}{\partial x}\varphi_\mu(t,x)=D_\mu\cdot\frac{\partial^2}{\partial x^2}\varphi_\mu(t,x)\qquad(\mu=1,2,...,n)\qquad(4.25)$$

Teniendo en cuenta las ecuaciones (3.18), la densidad escalar de flujo $\bar{J}_i(t,x)$ del componente i se puede expresar como combinación lineal de campos escalares de densidades normales de flujo $\mathrm{Y}_\mu(t,x)=\varphi_\mu(t,x)\cdot\bar{v}-D_\mu\cdot\frac{\partial}{\partial x}\varphi_\mu(t,x)$:

$$\bar{J}_i(t,x)=\sum_{\mu=1}^{n}Y_\mu(t,x)\cdot u_{\mu,i}=0\qquad(i=1,2,...,n)\qquad(4.26)$$

Las condiciones de borde en las barreras proximal ($x=0$) y distal ($x=l$) se replantean como condiciones de frontera para los flujos auxiliares: $\mathrm{Y}_\mu(t,0)=\mathrm{Y}_\mu(t,l)=0$ (4.27)

Introduzcamos las variables sin dimensiones, espacial ξ y temporal τ, mediante las relaciones $x=l\cdot\xi$ y $t=\left(\frac{l}{v}\right)\cdot\tau$, junto con el número de Péclet correspondiente a cada modo normal de difusión:

$$Pe_\mu=\frac{\bar{v}\cdot l}{D_\mu}\quad(\mu=1,2,...,n)\qquad(4.28)$$

Entonces las ecuaciones (4.22) y las condiciones en la frontera se pueden reescribir respectivamente así:

$$\frac{\partial}{\partial\tau}\varphi_\mu(\tau,\xi)+\frac{\partial}{\partial\xi}\varphi_\mu(\tau,\xi)=\frac{1}{Pe_\mu}\cdot\frac{\partial^2}{\partial x^2}\varphi_\mu(\tau,\xi)\quad(\mu=1,2,...,n)\qquad(4.29)$$

$$Pe_\mu\cdot\varphi_\mu(\tau,0)=\frac{d}{d\xi}\varphi_\mu(\tau,0)\qquad Pe_\mu\cdot\varphi_\mu(\tau,1)=\frac{d}{d\xi}\varphi_\mu(\tau,1)\qquad(4.30)$$

La solución de la ecuación (4.29) se puede expresar como suma de una solución estacionaria $\varphi_{\mu,\infty}(x)$ y un transitorio $\delta\varphi_\mu(t,x)$ que tiende a cero para $t\to+\infty$.

Los campos de concentraciones de los solutos, de acuerdo con (4.21) se pueden expresar así:

$$\bar{c}_i(t,x)=\bar{c}_{i,\infty}(x)+\sum_{\mu=1}^{n}\delta\varphi_\mu(t,x)\cdot u_{\mu,i}\quad(4.31)\qquad \bar{c}_{i,\infty}(x)=\sum_{\mu=1}^{n}\varphi_{\mu,\infty}(x)\cdot u_{\mu,i}\quad(4.32)$$

De la ley de conservación de la masa $\frac{\partial}{\partial t}\bar{c}_i=-\frac{\partial}{\partial x}\bar{J}_i$ se deprende que en estado estacionario el flujo $\bar{J}_i$ debe ser constante, independiente de la posición sobre el eje de la

cámara. Como se anula en los extremos, debe ser nulo en todas partes. Entonces las soluciones estacionarias $\varphi_{\mu,\infty}(\xi)$ para los campos auxiliares deben verificar las ecuaciones:

$$Pe_\mu \cdot \varphi_{\mu,\infty}(\xi) = \frac{d}{d\xi}\varphi_{\mu,\infty}(\xi) \qquad (\mu = 1,2,...,n) \tag{4.33}$$

Las soluciones estacionarias correspondientes a las ecuaciones (4.33) son:

$$\varphi_{\mu,\infty}(\xi) = \varphi_{\mu,\infty}(0)\cdot \exp\left[Pe_\mu \cdot \xi\right] \tag{4.34}$$

Para una cámara cilíndrica de longitud l las soluciones estacionarias $\bar{c}_{i,\infty}(x)$ (promediadas sobre las secciones transversales al eje) se relacionas con las concentraciones iniciales a través de las fórmulas $\int_0^l \bar{c}_{i,\infty}(x)\cdot dx = l \cdot c_{0i}$ Sustituyendo (4.32) en esta última fórmula, y teniendo en cuenta (4.34) se obtiene el siguiente sistema de ecuaciones lineales para determinar los valores de $\varphi_{\mu,\infty}(0)$ $(\mu = 1,2,...,n)$:

$$\sum_{\mu=1}^{n}\frac{1}{Pe_\mu}\left(e^{Pe_\mu}-1\right)\cdot u_{\mu,i}\cdot \varphi_{\mu,\infty}(0) = l\cdot \bar{c}_{0,i} \qquad (i = 1,2,...,n) \tag{4.35}$$

Por su parte el transitorio $\delta\varphi_\mu(\tau,\xi)$ verifica la ecuación:

$$\frac{\partial}{\partial\tau}\delta\varphi_\mu(\tau,\xi) + \frac{\partial}{\partial\xi}\delta\varphi_\mu(\tau,\xi) = \frac{1}{Pe_\mu}\cdot\frac{\partial^2}{\partial x^2}\delta\varphi_\mu(\tau,\xi) \tag{4.36}$$

Separando variables y buscando soluciones de la forma $\mathrm{T}_\mu(\tau)\cdot X_\mu(\xi)$ se obtienen dos relaciones. Para la función del tiempo resulta $\frac{d}{d\tau}\mathrm{T}_\mu(\tau) = -\omega_\mu^2\cdot \mathrm{T}_\mu(\tau)$ (4.37)

Su solución, a menos de una constante, es $T_\mu(\tau) = \exp\left[-\omega_\mu^2\cdot\tau\right]$ (4.38)

Para la función de la coordenada espacial se obtiene la ecuación:

$$Pe_\mu\cdot\omega_\mu^2\cdot X_\mu(\xi) + Pe_\mu\cdot\frac{\partial}{\partial\xi}X_\mu(\xi) = \frac{\partial^2}{\partial\xi^2}X_\mu(\xi) \qquad (0<\xi<1) \tag{4.39}$$

Las condiciones en la frontera (4.30) se reducen a las siguientes restricciones impuestas sobre $X_\mu(\xi)$: $Pe_\mu\cdot X_\mu(0) = \frac{d}{d\xi}X_\mu(0)$ $\quad Pe_\mu\cdot X_\mu(1) = \frac{d}{d\xi}X_\mu(1)$ (4.40)

Si las soluciones de (4.39) deben verificar (4.40), los únicos valores admisibles para ω_μ^2 son los que forman la sucesión creciente: $\left\{\omega_{\mu,n}^2\right\}_{n=1,2,...} = \left\{\frac{Pe_\mu^2 + 4\cdot n^2\cdot\pi^2}{4\cdot Pe_\mu}\right\}_{n=1,2,...}$ (4.41)

Teniendo esto último en cuenta, se obtiene la sucesión de soluciones:

$$X_{\mu,n}(\xi)=\exp\left[\frac{Pe_\mu\cdot\xi}{2}\right]\cdot sen\left[n\cdot\pi\cdot\xi+\theta_{\mu,n}\right]\qquad tg\left[\theta_{\mu,n}\right]=\frac{2\pi\cdot n}{Pe_\mu}\tag{4.42}$$

Combinando (4.38) con (4.42), teniendo en cuenta (4.41) y agregando una constante multiplicativa $B_{\mu,n}$ a cada término, el transitorio $\delta\varphi_\mu(\tau,\xi)$ en el modo normal se puede expresar como suma de una serie de funciones:

$$\delta\varphi_\mu(\tau,\xi)=\sum_{n=1}^{\infty}B_{\mu,n}\cdot e^{\left(\frac{Pe_\mu^2+4\cdot n^2\cdot\pi^2}{4\cdot Pe_\mu}\right)\cdot\tau}\cdot e^{\frac{Pe_\mu\cdot\xi}{2}}\cdot sen\left[n\cdot\pi\cdot\xi+\theta_{\mu,n}\right]\tag{4.43}$$

Las constantes $B_{\mu,n}$ se calculan a partir de la serie correspondiente al instante $\tau=0$:

$$\delta\varphi_\mu(0,\xi)=\varphi_\mu(0,\xi)-\varphi_{\mu,\infty}(\xi)=\sum_{n=1}^{\infty}B_{\mu,n}\cdot e^{\frac{Pe_\mu\cdot\xi}{2}}\cdot sen\left[n\cdot\pi\cdot\xi+\theta_{\mu,n}\right]$$

Los valores iniciales de los campos auxiliares $\varphi_\mu(0,\xi)$ se determinan a partir del sistema de ecuaciones lineales que se obtiene de (4.24) poniendo $t=0$ e introduciendo la variable sin dimensiones $\xi=\frac{x}{l}$:

$$\bar{c}_i(0,\xi)=\sum_{\mu=1}^{n}\varphi_\mu(0,\xi)\cdot u_{\mu,i}=\bar{c}_{o,i}\tag{4.44}$$

Se deducen finalmente las siguientes expresiones para las constantes:

$$B_{\mu,n}=2\cdot\int_0^1\delta\varphi_\mu(0,\xi)\cdot e^{-\frac{Pe_\mu\cdot\xi}{2}}\cdot sen\left[n\cdot\pi\cdot\left(\frac{x}{l}\right)+\theta_{\mu,n}\right]\cdot d\xi\tag{4.45}$$

Entonces, de (4.24), (4.32) y (4.43), teniendo en cuenta las relaciones $x=l\cdot\xi$ y $t=\left(\frac{l}{v}\right)\cdot\tau$, resulta que cada uno de los campos de concentraciones promediadas viene dado por la siguiente fórmula:

$$\bar{c}_i(t,x)=\sum_{\mu=1}^{n}\left\{\varphi_{\mu,\infty}(x)+\sum_{n=1}^{\infty}B_{\mu,n}\cdot e^{-\left(\frac{t}{T_{\mu,n}}\right)}\cdot e^{\frac{Pe_\mu}{2}\cdot\left(\frac{x}{l}\right)}\cdot sen\left[n\cdot\pi\cdot\left(\frac{x}{l}\right)+\theta_{\mu,n}\right]\right\}\cdot u_{\mu,i}\tag{4.46}$$

Los tiempos de relajación de los modos normales vienen dados, para cada modo, por las sucesiones monótonas decrecientes a medida que n aumenta:

$$\left\{T_{\mu,n}\right\}_{n=1,2,...}=\left\{\left(\frac{l}{\bar{v}}\right)\cdot\frac{4\cdot Pe_\mu}{Pe_\mu^2+4\cdot n^2\cdot\pi^2}\right\}_{n=1,2,...}\tag{4.47}$$

Las fórmulas (4.46) corresponden, para el modelo global unidimensional, a las fórmulas (4.14) del modelo tridimensional. Pero ahora se disponen de fórmulas analíticas para calcular los tiempos de relajación en función del índice n y del número de Péclet Pe_μ

correspondiente a cada modo normal. Examinando el comportamiento de $T_{\mu,n}$ en función de Pe_μ, para n fijo, resulta que si incrementamos el número de Péclet desde cero, los tiempos de relajación aumentan, alcanzan un valor máximo y luego disminuyen monótonamente tendiendo a cero cuando el número de Péclet tiende a infinito.

Asintóticamente se verifica la expresión análoga a la (4.20) del modelo tridimensional:

$$\bar{c}_i(t,x) \approx \bar{c}_{i,\infty}(x) + \sum_{\mu=1}^{n} \left\{ B_{\mu,1} \cdot e^{-\left(\frac{t}{T_{\mu,1}}\right)} \cdot e^{\frac{Pe_\mu}{2}\cdot\left(\frac{x}{l}\right)} \cdot sen\left[\pi \cdot \left(\frac{x}{l}\right) + \theta_{\mu,1}\right] \right\} \cdot u_{\mu,i} \qquad (4.48)$$

Si S representa el área de una sección transversal de la cámara y si ubicamos la sección de extracción en $l-\delta < x < l$, obtenemos unas fórmulas para el modelo global unidimensional que corresponde a las fórmulas (4.22) del modelo tridimensional:

$$\delta n_i(t;R_e) \approx S \cdot \sum_{\mu=1}^{n} \left\{ B_{\mu,1} \cdot e^{-\frac{t}{T_{\mu,1}}} \cdot \int_{l-\delta}^{l} e^{\frac{Pe_\mu}{2}\cdot\left(\frac{x}{l}\right)} \cdot sen\left[\pi \cdot \left(\frac{x}{l}\right) + \theta_{\mu,1}\right] \cdot dx \right\} \cdot u_{\mu,i} \qquad (4.49)$$

A partir de las fórmulas (4.49) se puede reescribir la desigualdad (2.11) para el modelo global unidimensional en forma análoga a como se hizo en el caso del modelo tridimensional con la desigualdad (4.23). Al igual que antes, si desde un instante de tiempo en adelante se verifica la desigualdad, el coeficiente de enriquecimiento relativo $\alpha_{kl}(t;R_e)$ presenta una fase transitoria por exceso respecto de su valor estacionario $\alpha_{kl,\infty}(R_e) = \dfrac{n_{k,\infty}(R_e)}{n_{l,\infty}(R_e)}$: en presencia de efectos de difusión cruzados el enriquecimiento relativo pasa por un máximo durante el transitorio entre el estado inicial y el estado estacionario final.

(5) Solución aproximada del problema de valores y vectores propios mediante la teoría de perturbaciones regulares. Aplicación a las soluciones de los modelos matemáticos del proceso de enriquecimiento

Aún en el caso del modelo global unidimensional, los resultados relacionados con la desigualdad (2.11) resultan difíciles de analizar.
Tanto los números de moles presentes en la región de extracción en estado estacionario $n_{i,\infty}(R_e)$, como la variación en los números de moles respecto del estado estacionario $\delta n_i(t,R_e)$, involucran combinaciones de aportes de los mismos modos normales. Estas combinaciones difieren de un soluto a otro solamente en las diferencias que pueden existir entre un soluto y otro en las proyecciones $\vec{e}_i^{\,T} \cdot \vec{u}_\mu = u_{\mu,i}$ $(\mu = 1,2,...,n)$ de los vectores

propios $\vec{u}_\mu$ de la matriz de coeficientes de difusión sobre el versor $\vec{e}_i$ característico de cada soluto. Estas proyecciones son las i-ésimas componentes de esos vectores propios $\vec{u}_\mu$.

Para poder avanzar en el análisis se pueden tomar dos caminos.
Uno de esos caminos consiste en centrar el análisis en casos concretos, considerando soluciones ternarias o cuaternarias ya investigadas experimentalmente y cuyas matrices de coeficientes de difusión han sido determinadas para distintos estados de referencia. Aplicando métodos numéricos se pueden hallar los valores y vectores propios de las matrices de difusión (o de dispersión, en el caso del modelo global unidimensional) y luego se puede simular el comportamiento de los campos auxiliares a partir de las soluciones analíticas halladas en la parte (4), de forma análoga a la empleada en la referencia [2] para simular el comportamiento de las concentraciones en el caso particular en el cual los efectos de difusión cruzados son despreciables.
El otro camino consiste en introducir alguna simplificación de carácter más o menos general y continuar la investigación analítica sobre la base de los resultados obtenidos previamente en el presente trabajo.
Este segundo camino es el que seguiremos en lo que resta del artículo.

En soluciones líquidas y en mezclas de gases diluidos los coeficientes de difusión principales suelen presentar valores un orden de magnitud mayor que el de los valores de los coeficientes cruzados, aun en soluciones concentradas[5] [9] [10] [11].
Asumiendo la mencionada diferencia en órdenes de magnitud, descompondremos la matriz de coeficientes de difusión en la suma de una matriz diagonal que presenta en su diagonal principal los coeficientes de difusión principales D_{ii} $(i = 1, 2, ..., n)$ (siendo el resto de sus elementos iguales a cero) y una matriz de perturbación formada por los coeficientes de difusión cruzados:

$$\tilde{D} = \tilde{D}_0 + \varepsilon \cdot \tilde{D}_1 \qquad (5.1)$$

Entonces:

$$\tilde{D}_0 = \left[\delta_{ij} \cdot D_{ij}\right]_{n\times n} \qquad (5.2) \qquad\qquad \varepsilon \cdot \tilde{D}_1 = \left[\left(1 - \delta_{ij}\right) \cdot D_{ij}\right]_{n\times n} \qquad (5.3)$$

Los coeficientes cruzados se escriben $D_{ij} = \varepsilon \cdot D_{1,ij}$ donde ε es un número positivo de orden de magnitud inferior a la unidad y los coeficientes $D_{1,ij}$ son en, valor absoluto, del orden de la unidad o inferior. Como siempre, δ_{ij} es la delta de Kronecker.

A partir de una descomposición como la (5.1) es posible aplicar la teoría de perturbaciones regulares para determinar aproximaciones a los valores y vectores propios de un operador [23] [24].

---

[5] No obstante, esto puede no ocurrir en el caso de mezclas de gases alejadas de las condiciones de idealidad [9] [11].

Para ello desarrollamos los vectores propios y los valores propios de la matriz de coeficientes de difusión hasta el primer orden en ε :

$$\vec{u}_\mu = \vec{u}_{\mu 0} + \varepsilon \cdot \vec{u}_{\mu 1} + \vec{o}_\mu(\varepsilon) \qquad (5.4) \qquad D_\mu = D_{\mu 0} + \varepsilon \cdot D_{\mu 1} + o_\mu(\varepsilon) \qquad (5.5)$$

Aquí $o_\mu(\varepsilon)$ es un infinitésimo respecto de ε , al igual que la norma del vector $\vec{o}_\mu(\varepsilon)$.

Introduciendo (5.4) y (5.5) en $\tilde{D} \cdot \vec{u}_\mu = D_\mu \cdot \vec{u}_\mu$, igualando coeficientes hasta el primer orden en ε se obtienen dos ecuaciones:

$$\tilde{D}_0 \cdot \vec{u}_{\mu 0} = D_{\mu 0} \cdot \vec{u}_{\mu 0} \qquad (5.6)$$

$$\left(\tilde{D}_0 - D_{\mu 0} \cdot I\right) \cdot \vec{u}_{\mu 1} = \left(D_{\mu 1} \cdot I - \tilde{D}_1\right) \cdot \vec{u}_{\mu 0} \qquad (5.7)$$

En las ecuaciones (5.6) y (5.7) se representa por I a la matriz unidad.

Como $\tilde{D}_0$ es una matriz diagonal, sus valores propios coinciden con los elementos que ocupan la diagonal principal[6]:

$$D_{\mu 0} = D_{\mu\mu} \quad (\mu = 1, 2, ..., n) \qquad (5.8)$$

Sus vectores propios normalizados coinciden con los vectores columna característicos de cada componente de la solución:

$$\vec{u}_{\mu 0} = \vec{e}_\mu = col\left(\delta_{i\mu}\right)_{i=1,2,...,n} \qquad (5.9)$$

Consideremos ahora el problema de valores y vectores propios para la matriz $\tilde{D}^T$ traspuesta [].

En general $\tilde{D} \neq \tilde{D}^T$. Entonces $\tilde{D}$ y $\tilde{D}^T$ poseen los mismos valores propios D_μ pero no necesariamente los mismos vectores propios:

$$\tilde{D}^T \cdot \vec{w}_\mu = D_\mu \cdot \vec{w}_\mu \qquad (5.10)$$

Los vectores propios de $\tilde{D}^T$ también forman un conjunto $\{\vec{w}_1, \vec{w}_2, ..., \vec{w}_n\}$ linealmente independiente, que junto con el conjunto $\{\vec{u}_1, \vec{u}_2, ..., \vec{u}_n\}$ de vectores propios de $\tilde{D}$ se pueden normalizar de modo tal que []:

$$\vec{w}_\mu^T \cdot \vec{u}_\sigma = \delta_{\mu\sigma} \qquad (\mu, \sigma = 1, 2, ..., n) \qquad (5.11)$$

A su vez la matriz traspuesta se puede descomponer de la siguiente forma:

$$\tilde{D}^T = \tilde{D}_0^{\,T} + \varepsilon \cdot \tilde{D}_1^{\,T} \qquad (5.12)$$

En (5.12) $\tilde{D}_0^{\,T} = \tilde{D}_0$ mientras que $\tilde{D}_1^{\,T}$ es la matriz traspuesta de la matriz $\tilde{D}_1$.

Introduciendo $\vec{w}_\mu = \vec{w}_{\mu 0} + \varepsilon \cdot \vec{w}_{\mu 1} + \vec{o}_\mu(\varepsilon)$ y $D_\mu = D_{\mu 0} + \varepsilon \cdot D_{\mu 1} + o_\mu(\varepsilon)$ se obtiene, al primer orden en ε :

$$\vec{w}_{\mu 0} = \vec{u}_{\mu 0} \qquad (\text{pues } \tilde{D}_0^{\,T} = \tilde{D}_0) \qquad (5.13)$$

De (5.13) y de (5.9) se desprende:

$$\vec{w}_{\mu 0} = \vec{e}_\mu \qquad (5.14)$$

Además, de (5.11) y de los desarrollos en potencias de ε :

$$\vec{w}_{\mu 0}^T \cdot \vec{u}_{\sigma 0} = \delta_{\mu\sigma} \qquad (5.15)$$

---

[6] Como se dijo antes, supondremos que los coeficientes de difusión principales son distintos dos a dos, al igual que los valores propios de la matriz de coeficientes de difusión. Para ε lo suficientemente pequeño, la validez de la segunda afirmación se desprende de la validez de la primera.

Por su parte $\vec{w}_{\mu 1}$ verifica: $$\left(\tilde{D}_0 - D_{\mu 0}\cdot I\right)\cdot \vec{w}_{\mu 1} = \left(D_{\mu 1}\cdot I - \tilde{D}_1^{\,T}\right)\cdot \vec{u}_{\mu 0} \qquad (5.16)$$

Multiplicando ambos miembros de (5.7) por el vector fila $\vec{w}_{\mu 0}{}^{T}$, teniendo en cuenta que $\vec{w}_{\mu 0}{}^{T}\cdot \tilde{D}_0 = D_{\mu 0}\cdot \vec{w}_{\mu 0}{}^{T}$ y la igualdad (5.15), resulta $$D_{\mu 1} = \vec{w}_{\mu 0}^{T}\cdot \tilde{D}_1 \cdot \vec{u}_{\mu 0} \qquad (5.17)$$

De (5.14) y (5.3) se desprende que: $$D_{\mu 1} = \vec{e}_{\mu}^{\,T}\cdot \tilde{D}_1 \cdot \vec{e}_{\mu} = 0 \quad (\mu = 1,2,...,n) \qquad (5.18)$$

Entonces: $$D_{\mu} = D_{\mu 0} + \varepsilon \cdot w_{\mu 0}^{T}\cdot \tilde{D}_1 \cdot \vec{u}_{\mu 0} = D_{\mu 0} = D_{\mu\mu} \quad (\mu = 1,2,...,n) \qquad (5.19)$$

Por tanto, al primer orden en ε resulta que $D_{\mu} = D_{\mu\mu}$: cada coeficiente de difusión característico de un modo normal resulta igual a uno de los coeficientes de difusión principales de los solutos.

Al primer orden en ε la teoría de perturbaciones regulares [24] suministra las siguientes expresiones para $\vec{u}_{\mu 1}$: $$\vec{u}_{\mu 1} = -\sum_{\sigma=1,\sigma\neq\mu}^{n} \frac{\vec{w}_{\sigma 0}^{T}\cdot \tilde{D}_1 \cdot \vec{u}_{\mu 0}}{D_{\sigma 0} - D_{\mu 0}}\cdot \vec{u}_{\sigma} \qquad (5.20)$$

Teniendo en cuenta (5.3), (5.14) y (5.19), la fórmula (5.20) se puede reescribir así:

$$\vec{u}_{\mu} = \vec{e}_{\mu} - \varepsilon \cdot \sum_{\sigma=1,\sigma\neq\mu}^{n} \frac{\vec{e}_{\sigma}^{\,T}\cdot \tilde{D}_1 \cdot \vec{e}_{\mu}}{D_{\sigma\sigma} - D_{\mu\mu}}\cdot \vec{e}_{\sigma} = \vec{e}_{\mu} - \sum_{\sigma=1,\sigma\neq\mu}^{n} \frac{D_{\sigma\mu}}{D_{\sigma\sigma} - D_{\mu\mu}}\cdot \vec{e}_{\sigma} \qquad (5.21)$$

Para $\vec{w}_{\mu 1}$ la teoría de perturbaciones regulares junto con los resultados obtenidos previamente sobre los valores y los vectores propios de $\tilde{D}^{T}$:

$$\varepsilon \cdot \vec{w}_{\mu 1} = -\sum_{\sigma=1,\sigma\neq\mu}^{n} \frac{\vec{u}_{\sigma 0}^{T}\cdot \tilde{D}_1^{\,T}\cdot \vec{w}_{\mu 0}}{D_{\sigma 0} - D_{\mu 0}}\cdot \vec{w}_{\sigma 0} = -\sum_{\sigma=1,\sigma\neq\mu}^{n} \frac{D_{\mu\sigma}}{D_{\sigma\sigma} - D_{\mu\mu}}\cdot \vec{e}_{\sigma} \qquad (5.22)$$

Al primer orden en ε: $$\vec{w}_{\mu} = \vec{e}_{\mu} - \sum_{\sigma=1,\sigma\neq\mu}^{n} \frac{D_{\mu\sigma}}{D_{\sigma\sigma} - D_{\mu\mu}}\cdot \vec{e}_{\sigma} \qquad (5.23)$$

Para aplicar los resultados obtenidos a las soluciones de los modelos matemáticos tridimensional y global unidimensional es conveniente introducir un vector columna (vector n-dimensional de concentraciones) cuyos elementos son los campos de concentraciones de los solutos. Para el modelo tridimensional se tiene:

$$\vec{c}(t,\vec{r}) = col\left(c_1(t,\vec{r}), c_2(t,\vec{r}),...,c_n(t,\vec{r})\right) \qquad (5.24)$$

Para el modelo unidimensional: $$\vec{\bar{c}}(t,x) = col\left(\bar{c}_1(t,x), \bar{c}_2(t,x),...,\bar{c}_n(t,x)\right) \qquad (5.25)$$

Las concentraciones de los solutos se obtienen proyectando los vectores de concentración:

$$c_i(t,\vec{r}) = \vec{e}_i^{\,T}\cdot \vec{c}(t,\vec{r}) \quad (i = 1,2,...,n) \qquad (5.26)$$

$$\bar{c}_i(t,x) = \vec{e}_i^{\,T}\cdot \vec{\bar{c}}(t,x) \quad (i = 1,2,...,n) \qquad (5.27)$$

Los vectores de concentración (5.24) y (5.25) se pueden escribir como combinación lineal de los vectores propios de la matriz $\widetilde{D}$ utilizando los campos auxiliares como coeficientes:

$$\vec{c}(t,\vec{r}) = \sum_{\mu=1}^{n} \phi_\mu(t,\vec{r}) \cdot \vec{u}_\mu \qquad (5.28) \qquad\qquad \vec{\bar{c}}(t,x) = \sum_{\mu=1}^{n} \varphi_\mu(t,x) \cdot \vec{u}_\mu \qquad (5.29)$$

A partir de (5.28) y (5.29), teniendo en cuenta (5.11) se obtienen los campos auxiliares proyectando sobre los vectores propios de $\widetilde{D}^T$:

$$\vec{w}_\sigma{}^T \cdot \vec{c}(t,\vec{r}) = \phi_\sigma(t,\vec{r}) \qquad (5.30) \qquad\qquad \vec{w}_\sigma{}^T \cdot \vec{\bar{c}}(t,x) = \varphi_\sigma(t,x) \qquad (5.31)$$

Estas últimas fórmulas permiten hallar los valores iniciales de los campos auxiliares a partir del valor inicial del vector de concentraciones, cuyas componentes son las concentraciones iniciales de los solutos, iguales en todos los puntos de la cámara.

Las soluciones tentativas (4.4) y (4.24) se obtienen combinando (5.26) con (5.28) y (5.27) con (5.29) respectivamente:

$$c_i(t,\vec{r}) = \vec{e}_i^{\,T} \cdot \vec{c}(t,\vec{r}) = \sum_{\mu=1}^{n} \phi_\mu(t,\vec{r}) \cdot \left(\vec{e}_i^{\,T} \cdot \vec{u}_\mu\right) \qquad (5.32)$$

$$\bar{c}_i(t,\vec{r}) = \vec{e}_i^{\,T} \cdot \vec{\bar{c}}(t,x) = \sum_{\mu=1}^{n} \varphi_\mu(t,x) \cdot \left(\vec{e}_i^{\,T} \cdot \vec{u}_\mu\right) \qquad (5.33)$$

Pero de la aproximación (5.21) a $\vec{u}_\mu$ al primer orden en ε se desprende que $\vec{e}_i^{\,T} \cdot \vec{u}_\mu$ es igual a 1 si $i = \mu$ y si $i \neq \mu$ es de orden de magnitud ε, igual a $\varepsilon \cdot \dfrac{D_{i\mu,1}}{D_{ii} - D_{\mu\mu}}$, donde $\varepsilon \cdot D_{i\mu,1} = D_{i\mu}$

Entonces las concentraciones de los solutos para el modelo tridimensional y para el modelo global unidimensional, al primer orden en ε vienen dadas, respectivamente, por:

$$c_i(t,\vec{r}) \cong \phi_i(t,\vec{r}) + \varepsilon \cdot \sum_{\mu \neq i, \mu=1}^{n} \phi_\mu(t,\vec{r}) \cdot \frac{D_{i\mu,1}}{D_{ii} - D_{\mu\mu}} \qquad (5.34)$$

$$\bar{c}_i(t,x) \cong \varphi_i(t,x) + \varepsilon \cdot \sum_{\mu \neq i, \mu=1}^{n} \varphi_\mu(t,x) \cdot \frac{D_{i\mu,1}}{D_{e,ii} - D_{e,\mu\mu}} \qquad (5.35)$$

Estos resultados sugieren, para ambos modelos, que el comportamiento temporal y espacial de los campos $c_i(t,\vec{r})$ o $\bar{c}_i(t,x)$ es dominado por los campos auxiliares $\phi_i(t,\vec{r})$ o $\varphi_i(t,x)$ respectivamente. El aporte del resto de los campos auxiliares aparece como una perturbación.

En (5.35) se explicitaron los coeficientes de difusión efectivos o coeficientes de dispersión, que en el caso de un flujo laminar se relacionan con los coeficientes principales de difusión molecular a través de la fórmula (3.19). En (5.34) aparecen directamente los coeficientes principales de difusión molecular.

El número de moles $n_k\left(t\,;R_e\right)$ del soluto i-ésimo calculados a partir de (5.32) y el número de moles de ese mismo soluto $n_k\left(t\,;I_\delta\right)$ calculados a partir de (5.33) vienen dados, respectivamente por (por definición I_δ representa el intervalo $0<x<l$):

$$\int_{R_e} c_i\left(t,\vec{r}\right)\cdot dV \cong \int_{R_e} \phi_i\left(t,\vec{r}\right)\cdot dV + \varepsilon\cdot \sum_{\mu\neq i,\mu=1}^{n}\left(\int_{R_e}\phi_\mu\left(t,\vec{r}\right)\cdot dV\right)\cdot\frac{D_{i\mu,1}}{D_{ii}-D_{\mu\mu}} \tag{5.36}$$

$$\int_{I_\delta} c_i\left(t,\vec{r}\right)\cdot dV \cong S\cdot\left\{\int_{I_\delta}\varphi_i\left(t,x\right)\cdot dx + \varepsilon\cdot\sum_{\mu\neq i,\mu=1}^{n}\left(\int_{I_\delta}\varphi_\mu\left(t,x\right)\cdot dx\right)\cdot\frac{D_{i\mu,1}}{D_{ii}-D_{\mu\mu}}\right\} \tag{5.37}$$

(Aquí S es el área de una sección transversal de la cámara de enriquecimiento.)
Las fórmulas obtenidas sugieren nuevamente que el campo auxiliar cuyo índice corresponde al soluto considerado juega un rol dominante en la cinética del número de moles presentes en cada instante en la región de extracción, tanto en el caso del modelo tridimensional como en el caso del modelo global unidimensional.

A partir de (5.34) y (5.35) las soluciones (4.14) y (4.46) que describen la evolución temporal y espacial de las concentraciones de los solutos en la cámara de enriquecimiento se pueden expresar en forma aproximada pero más detallada, como sigue:

$$\begin{aligned} c_i\left(t,\vec{r}\right) = &\left(\phi_{i,\infty}\left(\vec{r}\right)+\sum_{p=1}^{\infty} e^{-\frac{t}{T_{i,p}}}\cdot\psi_{i,p}\left(\vec{r}\right)\right)+ \\ &\varepsilon\cdot\left(\sum_{\mu\neq i,\mu=1}^{n}\frac{D_{i\mu,1}}{D_{ii}-D_{\mu\mu}}\cdot\left\{\phi_{\mu,\infty}\left(\vec{r}\right)+\sum_{p=1}^{\infty}e^{-\frac{t}{T_{\mu,p}}}\cdot\psi_{\mu,p}\left(\vec{r}\right)\right\}\right) \end{aligned} \tag{5.38}$$

$$\begin{aligned} \bar{c}_i\left(t,x\right) = &\left(\varphi_{i,\infty}\left(\xi\right)+\sum_{n=1}^{\infty}B_{i,n}\cdot e^{-\left(\frac{t}{T_{i,n}}\right)}\cdot e^{\frac{Pe_\mu}{2}\left(\frac{x}{l}\right)}\cdot sen\left[n\cdot\pi\cdot\left(\frac{x}{l}\right)+\theta_{\mu,n}\right]\right)+ \\ &\varepsilon\cdot\left(\sum_{\mu\neq i,\mu=1}^{n}\frac{D_{i\mu,1}}{D_{e,ii}-D_{e,\mu\mu}}\cdot\left\{\varphi_{\mu,\infty}\left(\xi\right)+\sum_{n=1}^{\infty}B_{\mu,n}\cdot e^{-\left(\frac{t}{T_{\mu,n}}\right)}\cdot e^{\frac{Pe_\mu}{2}\left(\frac{x}{l}\right)}\cdot sen\left[n\cdot\pi\cdot\left(\frac{x}{l}\right)+\theta_{\mu,n}\right]\right\}\right) \end{aligned} \tag{5.39}$$

Ahora consideremos los tiempos de relajación $T_{\mu,p}$ ordenados en forma decreciente:

$$T_{\mu,1} > T_{\mu,2} > T_{\mu,3} > \ldots \qquad (\mu = 1,2,\ldots,n) \tag{5.40}$$

A partir de (5.38) se deduce, asintóticamente para $t \to +\infty$

$$\delta n_i(t,R_e) \cong e^{-\frac{t}{T_{i,1}}} \cdot \int_{R_e} \psi_{i,1}(\vec{r}) \cdot dV + \varepsilon \cdot \sum_{\mu \neq i, \mu=1}^{n} e^{-\frac{t}{T_{\mu,p}}} \cdot \left(\int_{R_e} \psi_{\mu,1}(\vec{r}) \cdot dV \right) \cdot \frac{D_{i\mu,1}}{D_{ii} - D_{\mu\mu}} \tag{5.41}$$

$$n_{i,\infty}(R_e) = \int_{R_e} \phi_{i,\infty}(\vec{r}) \cdot dV + \varepsilon \cdot \left(\sum_{\mu \neq i, \mu=1}^{n} \frac{D_{i\mu,1}}{D_{ii} - D_{\mu\mu}} \cdot \int_{R_e} \phi_{\mu,\infty}(\vec{r}) \cdot dV \right) \tag{5.42}$$

Reescribamos ahora la condición (2.11): si desde un instante de tiempo en adelante $\frac{|\delta n_k(t\,;R_e)|}{n_{k,\infty}(R_e)} < \frac{|\delta n_l(t\,;R_e)|}{n_{l,\infty}(R_e)}$ entonces la función de enriquecimiento relativo $\alpha_{kl}(t,R_e)$ presenta una fase transitoria por exceso. Asumiendo la dominancia del primer término del miembro de la izquierda de la ecuación (5.41), de la desigualdad (2.11) se desprende esta otra, que debe verificarse desde un instante en adelante para que la fase transitoria por exceso se produzca:

$$e^{-\left(\frac{1}{T_{k,1}} - \frac{1}{T_{l,1}}\right) \cdot t} < \frac{n_{k,\infty}(R_e) \cdot \left| \int_{R_e} \psi_{l,1}(\vec{r}) \cdot dV \right|}{n_{l,\infty}(R_e) \cdot \left| \int_{R_e} \psi_{k,1}(\vec{r}) \cdot dV \right|} \tag{5.43}$$

Si $T_{k,1}$ es menor que $T_{l,1}$ la desigualdad (5.43) necesariamente se deberá cumplir desde el instante a partir del cual la exponencial decreciente $e^{-\left(\frac{1}{T_{k,1}} - \frac{1}{T_{l,1}}\right) \cdot t}$ se hace inferior al miembro de la derecha de la desigualdad. Este miembro no es nulo, puesto que el numerador es el producto del número de moles del soluto k en la región de extracción, en estado estacionario por el valor absoluto de la integral $\int_{R_e} \psi_{l,1}(\vec{r}) \cdot dV$ que no se anula.

Una desigualdad análoga se obtiene para el modelo global unidimensional, expresada ahora con referencia la región de extracción I_δ : $\frac{|\delta n_k(t\,;I_\delta)|}{n_{k,\infty}(I_\delta)} < \frac{|\delta n_l(t\,;I_\delta)|}{n_{l,\infty}(I_\delta)}$

De esta última desigualdad se desprende esta otra:

$$e^{-\left(\frac{1}{T_{k,1}}-\frac{1}{T_{l,1}}\right)\cdot t} < \frac{n_{k,\infty}(I_\delta)\cdot\left|\int_{I_\delta}\varphi_{l,1}(x)\cdot dV\right|}{n_{l,\infty}(I_\delta)\cdot\left|\int_{I_\delta}\varphi_{k,1}(x)\cdot dV\right|} \qquad (5.44)$$

Nuevamente, si $T_{k,1}$ es menor que $T_{l,1}$ la última desigualdad necesariamente se deberá cumplir desde el instante a partir del cual la exponencial decreciente $e^{-\left(\frac{1}{T_{k,1}}-\frac{1}{T_{l,1}}\right)\cdot t}$ se hace inferior al miembro de la derecha.

De (4.41) se obtiene la siguiente expresión para el tiempo de relajación dominante del i-ésimo campo auxiliar:

$$T_{i,1} = \left(\frac{l}{\bar{v}}\right)\cdot\frac{4\cdot Pe_i}{Pe_i^2 + 4\cdot\pi^2} \qquad (5.44)$$

Una fórmula igual a ésta se estudió en las referencias [1] y [2], deducida para los tiempos de relajación dominantes de los solutos en ausencia de efectos cruzados. Cuando $Pe_i > 2\pi$ el soluto cuyo campo auxiliar dominante posee un mayor número de Péclet posee un menor tiempo de relajación.

A su vez, el número de moles del soluto i-ésimo, en estado estacionario y en la región de extracción viene dado por (aquí S es el área de una sección transversal de la cámara):

$$n_{i,\infty}(I_\delta) = S\cdot\left\{\int_{I_\delta}\varphi_{i,\infty}(x)\cdot dx + \varepsilon\cdot\left(\sum_{\mu\neq i,\mu=1}^{n}\frac{D_{i\mu,1}}{D_{e,ii}-D_{e,\mu\mu}}\cdot\int_{I_\delta}\varphi_{\mu,\infty}(x)\cdot dx\right)\right\} \qquad (5.45)$$

Los valores asintóticos de los campos auxiliares vienen dados por la fórmula (4.34), de modo que las integrales de esos campos sobre la región de extracción vienen dadas por:

$$\int_{I_\delta}\varphi_{\sigma,\infty}(x)\cdot dx = l\cdot\varphi_{\sigma,\infty}(0)\cdot\frac{\exp[Pe_\sigma]}{Pe_\sigma}\cdot\left(1-\exp\left[-Pe_\sigma\cdot\left(\frac{x}{l}\right)\right]\right) \quad (\sigma = 1,2,\ldots,n) \qquad (5.46)$$

Las integrales (5.46) son funciones crecientes del número de Péclet en el intervalo $Pe_\sigma > 0$, que incluye a su vez al intervalo para el cual los tiempos de relajación disminuyen cuando ese número crece.

Ahora bien, por definición (ver (4.28)), $Pe_\sigma = \frac{\bar{v}\cdot l}{D_\sigma}$. Hasta el primer orden en ε tenemos que $D_\sigma = D_{e,\sigma\sigma}$. Ahora, un soluto que posee un coeficiente de dispersión (coeficiente principal efectivo de difusión) $D_{e,\sigma\sigma}$ menor que todos los demás, posee un valor de Pe_σ que es mayor que el de los demás solutos.

Si en (5.45) la suma de aportes de primer orden en ε resulte dominada por el término de orden cero, cabe esperar que el soluto que posee un mayor número de Péclet se concentre más, en estado estacionario, en la región de extracción.

Para números de Péclet mayores que 2π cabe esperar que este soluto no solamente se concentre más en I_δ sino que a la vez se aproxime más rápido a su distribución estacionaria, en comparación con los demás solutos. Este resultado justifica la idea de hacer una extracción antes de que la distribución de los solutos en la cámara alcance su valor estacionario.

(6) Conclusiones

(a) La condición (2.11) es una condición necesaria y suficiente para que el enriquecimiento relativo $\alpha_{kl}(t, R_e)$ de la solución en el componente k respecto del componente l pase por un valor máximo antes de aproximarse a su valor asintótico $\alpha_{kl,\infty}(R_e)$.

(b) En términos de las soluciones de las ecuaciones linealizadas de transporte de masa en el marco del modelo tridimensional, la condición (2.11) se reduce a la desigualdad (4.23). Una desigualdad análoga se puede deducir para las ecuaciones de transporte de masa linealizadas del modelo global unidimensional.

(c) En ambos modelos cada campo de concentraciones de un soluto se expresa como combinación lineal del mismo número de campos auxiliares, denominados modos normales de convección-difusión, difiriendo un soluto de otro solamente en los coeficientes que se utilizan para formar la combinación lineal.

(d) Cuando los efectos de difusión cruzados son lo bastante débiles, a cada soluto se le puede hacer corresponder un campo auxiliar que cumple un rol dominante, frente a los demás campos, en cuanto a determinar la cinética de ese soluto en la región de extracción.

(e) En este caso la desigualdad (2.11) se puede reducir a las desigualdades (5.43) para el modelo tridimensional y (5.44) para el modelo global unidimensional. En esas desigualdades aparecen el tiempo de relajación dominante del cada campo auxiliar correspondiente al soluto considerado.

(f) Cuando los efectos de difusión cruzados son lo bastante débiles y para números de Péclet mayores que 2π cabe esperar que el soluto cuyo número de Péclet es mayor, no solamente se concentre más en la región de extracción, sino que a la vez se aproxime más rápido a su distribución estacionaria, en comparación con los demás solutos.

(g) De la fórmula $Pe_i = \dfrac{\bar{v} \cdot l}{D_{e,ii}}$ se desprende que, en principio, es posible aumentar el producto $\bar{v} \cdot l$ hasta que los números de Péclet de todos los solutos sean mayores

que 2π . Como $D_{e,ii}$ depende de $\bar{v}$ (fórmula (3.19)), para aumentar $\bar{v} \cdot l$ manteniendo constantes los coeficientes de dispersión se debería aumentar la longitud de la cámara de enriquecimiento.

(h) Los resultados obtenidos, si bien no justifican un posible interés industrial de la idea de hacer una extracción antes de que la distribución de los solutos en la cámara alcance su valor estacionario, sugieren la posibilidad de un hecho que por sí mismo tiene interés científico: la aparición de las fases transitorias por exceso previas al estado estacionario.

En relación con los resultados obtenidos surgen algunas interrogantes:
¿Si $t = t_M$ es el instante en el cual $\alpha_{kl}(t\,;R_e)$ alcanza su valor máximo, cuánto vale el cociente $\dfrac{\alpha_{kl}(t_M\,;R_e)}{\alpha_{kl,\infty}(R_e)}$ que da una medida del incremento en la eficiencia del nuevo proceso de enriquecimiento respecto del proceso original?

¿Es posible seleccionar los parámetros del sistema de forma de obtener una fase transitoria de amplitud y de duración adecuadas para efectuar la correspondiente extracción con el máximo de eficacia en el enriquecimiento?

Para obtener respuestas a estas preguntas se necesita un análisis más detallado, como el que se puede realizar efectuando corridas de simulación digital.
En casos en los cuales los efectos cruzados en la difusión pueden ser despreciados y los procesos de transporte se describen mediante un modelo unidimensional, los resultados de la simulación digital presentados en las referencias [2] y [3] para números de Péclet mayores que 2π muestran fases transitorias por exceso antes de alcanzar el estado estacionario. No obstante, la magnitud de los sobrepasos sugiere que la idea de hacer una extracción antes de que la distribución de los solutos en la cámara alcance su valor estacionario no redundaría en una mejora significativa respecto del proceso de enriquecimiento en estado estacionario.

(7) Referencias bibliográficas

[1] R. Suárez Antola, Proceso de enriquecimiento difusivo-convectivo por gradiente diferencial y efecto de variación en los tiempos de relajación, Reporte Interno EA7, CNEA, Montevideo, 1987.
[2] R. Suárez Antola, G. Bernasconi y A. Bertolotti, Simulación de un proceso de enriquecimiento de soluciones mediante una cámara de convección difusión. Primera Parte: Modelado y simulación a partir de la solución analítica de las ecuaciones de campo, DINATEN, Montevideo, 1990. DOI: 10.13140/2.1.1131.1046
[3] R. Suárez Antola y G. Artucio, Simulación de un proceso de enriquecimiento de soluciones mediante una cámara de convección difusión. Segunda Parte: Simulación a partir

de la solución numérica de las ecuaciones de campo, DINATEN, Montevideo, 1990. DOI: 10.13140/RG.2.2.16876.87689
[4] R. Suárez Antola, La energía nuclear: aspectos científicos, técnicos y sociales de la conversión núcleo-eléctrica, Montevideo, 2009. DOI: 10.13140/2.1.1851.9049
[5] J. Slattery, Advanced transport phenomena, Cambridge University Press, New York, 1999.
[6] R. B. Bird, W. Stewart y E. Lightfoot, Transport Phenomena, Wiley, New York, 2007.
[7] D. Fitts, Nonequilibrium thermodynamics, Mc Graw-Hill, New York, 1962.
[8] G. Hooyman, Thermodynamics of diffusion in multicomponent systems, Physica 1956, 22:751-759.
[9] J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss, R.B. Bird: Molecular Theory of Gases and Liquids, Wiley, New York, 1964.
[10] A. Mialdun, V. Sechenyh, J. Legros, J. Ortiz de Zárate y V. Shevtsova, Investigation of Fickian diffusion in the ternary mixture of 1,2,3,4-tetrahydronaphtalene, isobutylbenzene, and dodecane, The Journal of Chemical Physics 2013, 139, 104903 1-16.
[11] J.Wambui-Mutoru y A. Firoozabadi, Form of multicomponent Fickian diffusion coefficients matrix, Journal of Chemical Thermodynamics 2011, 43:1192-1203.
[12] H. Toor, Solution of the linearized equations of multicomponent mass transfer: I, A. I. Ch. E. Journal 1964, 10 (4): 448-455.
[13] R. Taylor, Solutions of the linearized equations of multicomponent, mass transfer, Ind. Eng. Chem. Fundam. 1982, 21: 407-413.
[14] H. Cullinan, Analysis of the flux equations of multicomponent diffusion, I&EC Fundamentals 1965, 4(2): 133-139.
[15] J. Kirkaldy, D. Weichert y Zia-Ul-Haq, Diffusion in multicomponent metallic systems VI, Canadian Journal of Physics 1963, 41: 2166-2172.
[16] R. Aris, Mathematical modeling techniques, Dover, New York, 1994.
[17] A. Varma y M. Morbidelli, Mathematical methods in chemical engineering, Oxford University Press, New York, 1997.
[18] R. Aris, On the dispersion of a solute in a fluid flowing through a tube, Proceedings of the Royal society (London), Serie A 1956, 235: 67-77.
[19] G. Taylor, Dispersion of soluble matter in solvent flowing slowly through a tube, Proceedings of the Royal society (London), Serie A 1953, 219: 186-203.
[20] R. Datta y S. Vilekar, The continuum mechanical theory of multicomponent diffusion, Chemical Engineering Science 2010, 65: 5976-5989.
[21] Y. Demirel y S. Sandler, Linear-nonequilibrium thermodynamics theory for coupled heat and mass transport, International Journal of Heat and Mass Transfer 2001, 44: 2439-2451.
[22] E. Zauderer, Partial Differential Equations of Applied Mathematics, 3ª edición, Wiley, New York, 2006.
[23] I. Stalgold y M. Holst, Green's functions and boundary value problems, Wiley, New York, 2011.
[24] G. Goertzel y N. Tralli, Some mathematical methods of Physics, Mc Graw-Hill, New York, 1960.